N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5391

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Yves LE TRAON

---

Sujet - PROPRIETES MAGNETOELECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE BISMUTH ENTRE 4,2 ET 300° K - EFFETS DE TAILLE QUANTIQUES

présentée et soutenue le 19 Mars 1971

---

| | | |
|---|---|---|
| MM. A. COLOMBANI | Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de ROUEN | Président |
| R. FREYMANN | Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS | Examinateurs |
| R. GRAF | Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN | |
| P. HUET | Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN | |
| H.A. COMBET | Ingénieur des Télécommunications chargé du département Physique, Matériaux, Technologie au CNET-LANNION | Membre invité |

N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5391

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Yves LE TRAON

---

Sujet - PROPRIETES MAGNETOELECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE BISMUTH ENTRE 4,2 ET 300° K - EFFETS DE TAILLE QUANTIQUES

présentée et soutenue le 19 Mars 1971

---

| | | |
|---|---|---|
| MM. A. COLOMBANI | Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de ROUEN | Président |
| R. FREYMANN | Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS | Examinateurs |
| R. GRAF | Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN | |
| P. HUET | Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN | |
| H.A. COMBET | Ingénieur des Télécommunications chargé du département Physique, Matériaux, Technologie au CNET-LANNION | Membre invité |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ACADEMIE DE ROUEN
FACULTE DES SCIENCES
---

Année scolaire 1970-1971

# PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

---

| | |
|---|---|
| Doyen honoraire | A. COLOMBANI |
| Doyen | P. ROLLIN |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BACHELET M. | Professeur (Chimie) |
| | BOULLARD B. | Professeur (Biologie Végétale) |
| | BOURION G. | Professeur (Mathématiques) |
| | COLOMBANI A. | Professeur (Physique) |
| | GRAF R. | Professeur (Physique) |
| | HANSEL G. | Professeur (Mathématiques) |
| | LEFEBVRE H. | Professeur (Chimie) |
| | REY P. | Professeur (Biologie Animale) |
| | ROLLIN P. | Professeur (Biologie Végétale) |
| | THELLIER M. | Professeur (Biologie Végétale) |
| | VALENTIN P. | Professeur (Physique) |
| | BACKES M. | Professeur à titre pers. (Chimie) |
| | BOUIX M. | Professeur à titre pers. (Mathématiques) |
| Mme | ROUSSEAU M. | Professeur à titre pers. (Physique) |
| | WINOGRADZKI J. | Professeur à titre pers. (Physique) |
| MM. | CHALOPIN H. | Professeur sans chaire (Biologie Animale) |
| | DUHAMEL P. | Professeur sans chaire (Chimie) |
| | GRIBENSKI A. | Professeur sans chaire (Biologie Animale) |
| | HAYMANN A. | Professeur sans chaire (Physique) |
| | HUET P. | Professeur sans chaire (Physique) |
| | SELEGNY E. | Professeur sans chaire (Chimie) |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0014

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BARDOS C. | Maître de Conférences (Mathématiques) |
| | BOUAZIZ R. | Maître de Conférences (Chimie) |
| | CHARPENTIER J. | Maître de Conférences (Psychophysiologie) |
| | COHEN P. | Maître de Conférences (Biochimie) |
| | FLEURY M.B | Maître de Conférences (Chimie) |
| | GALLOT J. | Maître de Conférences (Physique) |
| Mlle | GERARD J. | Maître de Conférences (Mathématiques) Centre du HAVRE |
| MM. | GOUAULT J. | Maître de Conférences (Physique) |
| | HOMMERIL P. | Maître de Conférences (Géologie) |
| | PETIT J.L | Maître de Conférences (Mathématiques) |
| | ROUGEE P. | Maître de Conférences (Mathématiques) |
| Mme | SURIN A. | Maître de Conférences (Mathématiques) |
| | TINTURIER E. | Maître de Conférences (Biologie Animale) |
| MM. | VAUTIER C. | Maître de Conférences (Physique) Centre du HAVRE |
| | RAOULT J.P | Chargé d'Enseignement (Mathématiques) |
| | KOSSANYI J. | Chargé d'Enseignement (Chimie) |
| | GIRAULT A. | Chef des Services Administratifs. |

A Monsieur le Professeur COLOMBANI

en témoignage
de mon respect et de ma gratitude

A la mémoire de ma Mère,

A mon Père,

A ma femme et mes enfants.

Monsieur le Professeur COLOMBANI, tout au long de ce travail m'a guidé et soutenu de ses conseils. Il m'a accueilli avec bienveillance dans cette Faculté. Très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury, je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse et profonde gratitude.

Monsieur le Professeur FREYMANN m'honore beaucoup en acceptant de juger ce travail. Je fus autrefois son élève à la Faculté des Sciences de Rennes où son enseignement et son dynamisme contribuèrent beaucoup à me donner le goût de la recherche. Ce n'est pas sans émotion que je le retrouve aujourd'hui. J'espère ne pas le décevoir.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur GRAF d'avoir bien voulu accepter d'apporter à mes efforts la sanction de son autorité.

Les travaux de Monsieur le Professeur HUET ont largement facilité mes premières recherches. Une collaboration s'est établie entre nous et j'exprime le désir de la voir se poursuivre. Aussi j'apprécie tout particulièrement sa présence parmi les membres de mon jury et lui exprime mes remerciements.

Fréquemment, au cours de ce travail, j'ai eu recours à l'aide et aux conseils de Monsieur COMBET, Ingénieur des Télécommunications, chargé du département P.M.T au Centre National d'Etudes des Télécommunications. Les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues, les encouragements qu'il m'a prodigués m'ont bien souvent permis de retrouver l'enthousiasme de la recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère et amicale reconnaissance. Je suis heureux qu'il ait accepté de participer à mon jury et je l'en remercie.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Centre National d'Etudes des Télécommunications à Lannion.

Je tiens à remercier Monsieur L'Ingénieur Général des Télécommunications, Directeur du C.N.E.T, ainsi que Monsieur JULIER, Directeur Régional des Télécommunications, chargé du Centre de Recherches de Lannion. Leur compréhension et leur bienveillance à mon égard m'ont permis de mener cette étude à son terme.

Ma gratitude s'adresse également à Monsieur CAMUS, Ingénieur des Télécommunications, chargé du Groupement C.P.M, à Monsieur DELIGNE, Ingénieur des Télécommunications, chargé du département I.C.S leur sollicitude me fut précieuse, ainsi que le climat de compréhension qu'ils ont contribué à créer autour de moi.

Auprès de Monsieur MINET, Ingénieur des Télécommunications chargé du département F.M.I, j'ai toujours trouvé un appui très efficace. Il a permis à ce travail de s'effectuer dans une atmosphère de sympathie et d'amitié. Je tiens à l'en remercier.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur LE MONTAGNER pour certains travaux de microscopie électronique effectués dans les laboratoires de l'Université de Rennes. Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur HENOC du laboratoire de microscopie électronique du C.N.E.T. Sa grande expérience, la qualité des examens effectués m'ont été d'un grand secours.

Enfin, c'est pour moi un grand plaisir de remercier tous ceux et celles qui ont facilité la réalisation matérielle de cette étude : Madame GARNIER pour la réalisation des caches photogravés, Madame TARTEVET pour les analyses chimiques indispensables, Monsieur SEGER pour la fourniture des fluides cryogéniques, le bureau de dessin et l'atelier de mécanique du département.

Je tiens maintenant à associer à ce travail tous mes amis du laboratoire : Messieurs RICHARD et CHOUAN qui m'ont rendu de nombreux services, et particulièrement Monsieur AUREGAN dont la compétence et le dévouement me furent précieux.

Madame KERMARC a eu l'amabilité de prendre à sa charge la dactylographie de ce texte. Ce fut un travail ingrat. Je l'en remercie vivement.

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1. Structure cristalline

2. Structure électronique

2.1. Zone de Brillouin

2.2. Structure de bandes

2.3. Relation de dispersion

2.3.1. Pour les trous

2.3.2. Pour les électrons

3. Paramètres de transport

3.1. Densité de porteurs

3.2. Tenseur de résistivité
Coefficients galvanomagnétiques

4. Effets de dimension dans le bismuth

4.1. Influence des collisions en surface sur les paramètres de transport

4.2. Nature spéculaire de la réflexion des électrons en surface pour le bismuth

CHAPITRE II - PREPARATION DES FILMS MINCES DE BISMUTH

1. Dispositif d'évaporation

1.1. Appareil d'évaporation

1.2. Source d'évaporation

1.3. Porte substrats

1.4. Caches d'évaporation

2. Dépôt des couches

2.1. Préparation des substrats

2.2. Conditions d'évaporation du bismuth

2.2.1. Taux d'évaporation

2.2.2. Nombre d'atomes de gaz résiduels

2.2.3. Choix des paramètres d'évaporation

3. Recuit des dépôts

4. Mesure d'épaisseur des dépôts

CHAPITRE III - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES ET STRUCTURE DES DEPOTS

1. Analyse chimique

2. Etude des dépôts par microscopie et diffraction électronique

3. Mécanismes de condensation, étude d'une couche au moment de sa formation

4. Evolution des dépôts

4.1. Stabilisation

4.2. Recuit

CHAPITRE IV - DISPOSITIFS DE MESURES ELECTRIQUES

1. Géométrie des dépôts, contacts électriques

2. Mesures électriques

3. Dispositifs de mesure aux très basses températures

3.1. Installation cryogénique pour les très basses températures

3.1.1. Cryostat

3.1.2. Production des inductions magnétiques

3.1.3. Porte échantillons

3.2. Dispositif pour les températures supérieures à 77° K

CHAPITRE V - EFFETS LIES A LA QUANTIFICATION DU MOUVEMENT TRANSVERSE DES ELECTRONS DANS LES FILMS MINCES DE BISMUTH

1. Conditions d'observation des effets liés à la quantification

1.1. Densité électronique

1.2. Temps de relaxation

1.3. Conditions aux surfaces

2. Existence d'une transition à l'état semi-conducteur

2.1. Mesures de conductivité en cours d'évaporation

2.2. Mesures de conductivité sur des couches d'épaisseurs échelonnées

2.3. Mesures deconductivité au cours d'un amincissement par attaque chimique

3. Propriétés des couches dont les états électroniques sont quantifiés

CHAPITRE VI - ETUDE DES COUCHES NON QUANTIFIEES

1. Résultats expérimentaux

1.1. Conductivité

1.1.1. Effet de l'anisotropie du bismuth sur les mesures de conductivité

1.1.2. Influence de la vitesse de condensation

1.1.3. Influence de la température du substrat

1.1.4. Influence du recuit des dépôts

1.2. Coefficient de température de la résistance

1.3. Effet Hall

1.4. Magnétorésistance

1.4.1. Variation des coefficients de magnétorésistance en fonction de l'orientation dans le champ magnétique

1.4.2. Variation des coefficients de magnétorésistance en fonction de l'induction magnétique

1.4.3. Variation des coefficients de magnétorésistance avec la température

CHAPITRE VII - INTERPRETATION DES RESULTATS

1. Influence d'une texture

1.1. Expression des coefficients galvanomagnétiques pour une orientation quelconque des axes cristallins

1.2. Conséquences de l'état polycristallin sur les propriétés des dépôts

2. Nombre de porteurs et mobilités dans les couches minces de bismuth

2.1. Nombre de porteurs à basse température

2.2. Mobilités des électrons et des trous dans les couches minces de bismuth

2.2.1. Hypothèses

2.2.2. Variation des mobilités avec la dimension moyenne des grains

2.2.3. Influence de l'épaisseur sur la conductivité effective des dépôts

CHAPITRE VIII - APPLICATIONS DES COUCHES MINCES DE BISMUTH A LA MESURE D'INTUDCTIONS MAGNETIQUES

1. Principes de construction d'une sonde à effet Hall en couche mince de bismuth

1.1. Sensibilité théorique

1.2. Conditions géométriques

1.3. Choix de l'épaisseur de dépôt et des conditions de préparation

1.4. Réalisations pratiques

2. Applications

2.1. Mesure de l'homogénéité de champs magnétiques

2.2. Propriétés magnétiques d'alliages supraconducteurs.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I - CALCUL DES DENSITES DE PORTEURS DANS L'APPROXIMATION DU PUITS DE POTENTIEL

ANNEXE II - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION DANS LE CAS DES COUCHES QUANTIFIEES

# I N T R O D U C T I O N

Elément du groupe V, le bismuth comme l'arsenic et l'antimoine cristallise dans le système rhomboèdrique et présente de ce fait une grande anisotropie dans ses propriétés, particulièrement entre l'axe trigonal et les axes binaires. C'est de plus un semimétal, c'est-à-dire que le recouvrement des bandes de valence et de conduction est faible, ce qui entraîne l'existence d'un nombre relativement petit d'électrons et de trous. Enfin, les mobilités sont assez élevées et peuvent être comparées à celles que l'on rencontre dans les semi-conducteurs purs.

L'originalité de ce type de conducteur a fait qu'un grand nombre d'études théoriques ou expérimentales lui ont été consacrées, tant pour définir complètement sa structure de bandes, que pour donner une interprétation de propriétés particulières.

Il est évident que l'intérêt de ce matériau peut entraîner son utilisation, en particulier sous forme de films minces, et il nous a paru important d'étudier les propriétés des dépôts obtenus par évaporation sous vide. Nous avons tenté de déterminer les modifications apportées par la structure en couches minces aux mécanismes de conduction en prolongeant les recherches de HUET (1) par une étude des dépôts aux basses températures. Nous nous sommes limités volontairement au cas de couches non recuites, afin d'essayer de relier directement les propriétés électriques aux caractéristiques physicochimiques de la condensation en couches minces, ce qui semblait devoir présenter un intérêt du point de vue de la physique des couches minces.

Dans une première partie, nous effectuerons un rappel bibliographique des principales données concernant le bismuth massif. Nous indiquerons ensuite quelles ont été nos conditions de préparation de dépôts, et quelles en sont les caractéristiques physicochimiques et structurales. Les propriétés

galvanomagnétiques des dépôts seront étudiées dans deux domaines d'épaisseur de couches : un premier domaine pour lequel l'épaisseur est suffisamment mince pour que l'on puisse admettre que la quantification du mouvement transverse des électrons existe, et le second pour lequel cette quantification peut être négligée.

L'interprétation de nos résultats sera faite enfin, compte tenu de nos connaissances actuelles sur les propriétés du matériau massif.

Chapitre I

# PROPRIETES DU BISMUTH

# RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Ce chapitre est un rappel des caractéristiques principales du bismuth, tant du point de vue cristallographique, que du point de vue de la structure de bandes et de ses propriétés électriques.

## I.1 - STRUCTURE CRISTALLINE

La configuration électronique de l'atome de bismuth est : $6s^2$, $6p^3$. Cet atome serait donc pentavalent. En fait, les couches s et p sont plus étroitement liées lorsque l'on passe des éléments du groupe IV à ceux du groupe V, comme le montre le tableau des rayons atomiques et ioniques et des potentiels d'ionisation.

Tableau I

Rayons atomiques et ioniques et potentiels d'ionisation

| | Pb | $Pb^{2+}$ | $Pb^{4+}$ | Bi | $Bi^{3+}$ | $Bi^{5+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| r Å | 1,74 | 1,20 | 0,84 | 1,82 | 0,96 | 0,74 |
| Potentiel d'ionisation (eV) | | 14,96 | 42,11 | | 26,6 | 55,7 |

Mais comme les électrons s sont plus proches du noyau, ils tendent moins à participer aux effets chimiques que les éléments du groupe IV, si bien que la valence 3 est la plus fréquente, aussi bien pour l'arsenic que pour l'antimoine et le bismuth.

Dans l état lié l'atome de bismuth aura donc, d'une part, un nombre de coordination de 3, les électrons p étant responsables de la liaison qui se-

ra donc largement covalente, et un indice de coordination "secondaire" égal à 6. Cela confère au bismuth un caractère intermédiaire entre des cristaux purement covalents et les métaux.

Le bismuth cristallise dans le système rhomboèdrique. L'angle du rhomboèdre est très voisin de $90^{\circ}$, de sorte que la structure est très proche de celle du cube, et peut être comparée à celle du chlorure de sodium.

La symétrie du réseau est celle du groupe rhomboèdrique type A7, R $\bar{3}$ m, c'est-à-dire qu'il y a :

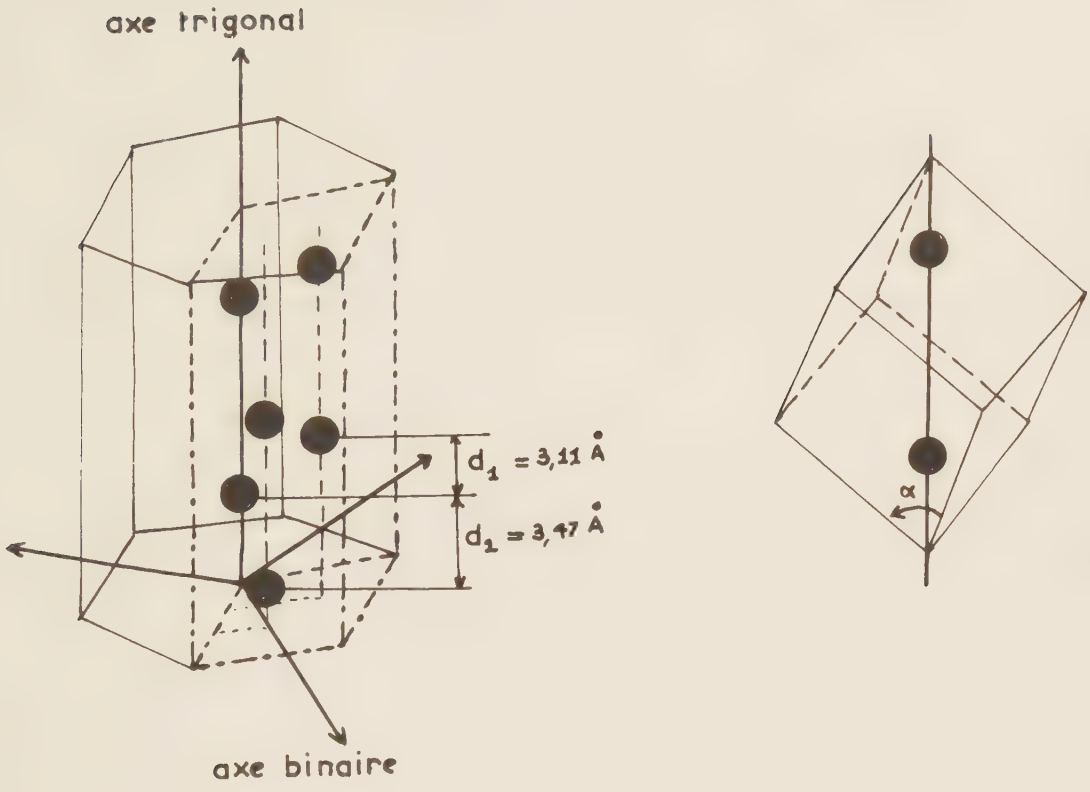
- un axe de rotation d'ordre 3,

- 3 plans de réflexion contenant l'axe 3 et faisant un angle de $120^{\circ}$ entre eux,

- 3 axes de rotation d'ordre 2, perpendiculaires à l'axe 3, et placés entre les plans de réflexion,

- un centre d'inversion.

La figure 1a est une représentation de l'arrangement atomique du bismuth dans un réseau hexagonal.




1 a 1 b

Figure 1 - Structure cristalline du bismuth

Dans un tel réseau, la maille élémentaire comporte 6 atomes en position ± 00x ; $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ ; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ ; et les paramètres de la maille sont :

$a = 4,54 \overset{\circ}{\text{A}}$ $\qquad$ $c = 11,84 \overset{\circ}{\text{A}}$

$c/a = 2,61$ (pour le système cubique, ce rapport serait égal à 2,45).

La figure 1b montre le réseau rhomboèdrique à 2 atomes par maille. Les atomes sont en ± (xxx)

| a | $\alpha$ | x |
|---|---|---|
| 4,74 $\overset{o}{A}$ | $57^{o}14$ | 0,237 |

remarquons que pour le cube $\alpha = 60^{o}$, x = 0,25, et comme l'indique ABRIKOSOV (2), on peut passer d'une structure primitive cubique à celle du bismuth par une distorsion caractérisée par le déplacement de l'atome central d'une distance 1/2 - 2x, et par le changement de l'angle de $60^{o}$ à $57^{o}14$.

La structure du bismuth est de nature lamellaire, les atomes se disposant en couches successives, d'une manière un peu analogue aux atomes de carbone dans le graphite. Entre les couches la liaison est partiellement métallique. Chaque atome est équidistant de trois voisins plus proches situés à une distance de 3,11 $\overset{o}{A}$, et de trois voisins plus éloignés à une distance de 3,47 $\overset{o}{A}$. Cet arrangement en couches doubles rend compte de la possibilité de clivage suivant des plans perpendiculaires à l'axe ternaire, tandis que l'assemblage est beaucoup plus rigide dans le plan des couches doubles. L'anisotropie des propriétés du bismuth découle de cette disposition des atomes.

Pour l'étude des propriétés du bismuth, nous nous réferrerons toujours au même système d'axes de coordonnées orthogonales défini de la façon suivante :

axe 1 parallèle à un axe binaire
axe 3 parallèle à l'axe ternaire
axe 2 normal au plan (1,3)

## I.2 - STRUCTURE ELECTRONIQUE

Le bismuth possède deux atomes par cellule unitaire auxquels correspondent donc 10 électrons de valence. Les premières zones de Brillouin sont complètement remplies (l'occupation d'une zone correspond à deux électrons du réseau direct), et les électrons de conduction résultent d'une légère pénétration de la cinquième zone de Brillouin dans la sixième.

### I.2.1. - Zone de Brillouin

La zone de Brillouin du bismuth a été décrite en détails par M. H. COHEN (3) et R. D. BROWN et Al. (4). Elle est évidemment très proche de celle correspondant à un réseau cubique à faces centrées (figure 2). Les faces T sont hexagonales, les atures faces sont, soit des hexagones, soit des carrés déformés.

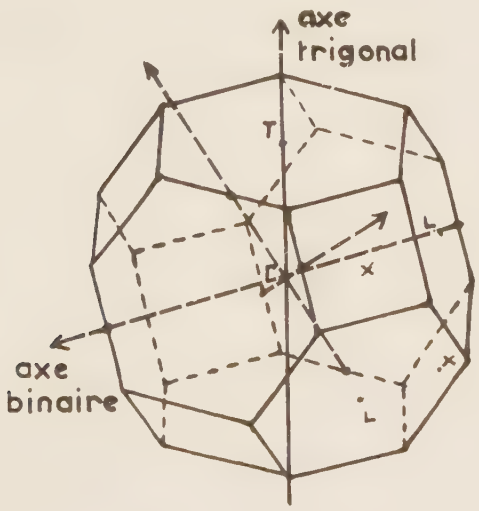



Figure 2 - Zone de Brillouin du Bismuth

Les points de symétrie indiqués sur la figure correspondent à la notation de COHEN. Les points L et X ont une multiplicité de 3. La symétrie associée est celle d'une rotation d'ordre 2 et d'un plan de symétrie. Le point T est unique, sa symétrie est celle d'une rotation d'ordre 3, et d'un plan de symétrie.

I.2.2 - Structure de bandes

Le calcul de la structure de bandes du bismuth a été fait par M. H. COHEN, L. M. FALICOV, S. GOLIN (5) et repris par S. GOLIN (6). Il conduit à admettre que les trous sont localisés autour du point T de la zone de Brillouin, et que leur surface de Fermi est ellipsoïdale ; les électrons seraient distribués dans trois ou six "poches" équivalentes, situées soit en L, soit en X. Tenant compte du rapport N/n, du nombre d'électrons total au nombre d'électrons par poches, JAIN et KOENIG (7) ont montré que le nombre de poches devait être égal à 3, d'autre part, KOENIG, LOPEZ et Al. (8) ont récemment indiqué que les électrons devaient être centrés en L et les trous en T. Cette localisation des bandes près des limites de zone conduit à une surface de Fermi ellipsoïdale de révolution, autour de l'axe trigonal pour les trous, et des surfaces ellipsoïdales disposées symétriquement par rapport à l'axe trigonal pour les électrons.

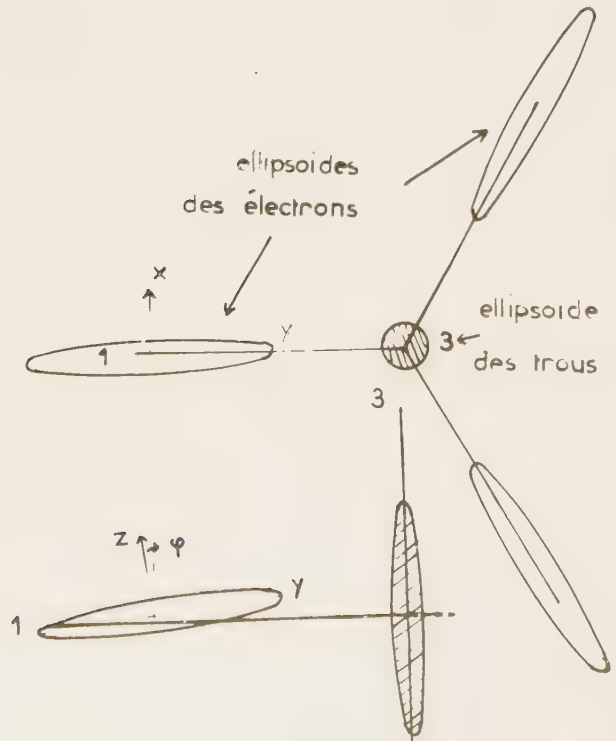



Figure 3 - Localisation des électrons et des trous dans le bismuth

Ces ellipsoïdes d'électrons sont, de plus, légèrement inclinés par rapport au plan trigonal (4) d'un angle $\varphi$ (entre l'axe bissecteur et $\Gamma$ L) sensiblement voisin de 6°5 (figure 3).

I.2.3 - Relation de dispersion

I.2.3.1. - Pour les trous

L'expression des surfaces d'énergie constante (ellipsoïde des trous) s'écrit :

$$2m_o E_p = \beta_1 (P_x^2 + P_y^2) + \beta_3 P_z^2 \qquad (1)$$

relation de dispersion parabolique $p_x$, $p_y$, $p_z$ sont les moments le long des axes x, y, z du cristal $\beta = m_t^{-1}$ est l'inverse du tenseur de masse effective.

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1 & o & o \\ o & \beta_1 & o \\ o & o & \beta_3 \end{bmatrix} \qquad m_t = \begin{bmatrix} \frac{1}{\beta_1} & o & o \\ o & \frac{1}{\beta_1} & o \\ o & o & \frac{1}{\beta_3} \end{bmatrix}$$

$\beta_1 = 14{,}8$ $\beta_2 = 1{,}32$ selon les résultats de Yi-Han KAO (9) et d'une façon générale, les valeurs trouvées dans la littérature pour la bande de trous diffèrent peu de celles-ci (10, 11, 12). Notons cependant un désaccord avec des valeurs données par SMITH (12) correspondant à des mesures d'effet de peau anormal. Une explication possible serait une répartition des trous entre une bande de trous "lourds" et une bande de trous "légers".

Le niveau de Fermi $E_p^f$ pour les trous se situerait à 11 mev du maximum de la bande de valence pour BHARGAVA (13). Il serait plus voisin de 12 mev pour KAO (9), WEIMER (14) et GRENIER (15).

I.2.3.2. - Pour les électrons

Le modèle le plus ancien proposé et aussi le plus simple, est celui de D. SHOENBERG (16). La relation de dispersion est encore parabolique de la forme :

$$2m_o E_n = \alpha_1 P_x^2 + \alpha_2 P_y^2 + \alpha_3 P_z^2 + 2\alpha_2 \alpha_3 P_y P_z \qquad (2)$$

$\alpha = m_n^{-1}$ inverse du tenseur de masse effective pour un ellipsoïde, les autres se déduisant par une rotation de $\pm 2\pi/3$ autour de l'axe ternaire.

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & o & o \\ o & \alpha_2 & \alpha_{23} \\ o & \alpha_{23} & \alpha_3 \end{bmatrix} \quad \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \alpha_1 + 3\alpha_2 & \pm\sqrt{3}(\alpha_1 - \alpha_2) & \pm 2\sqrt{3}\,\alpha_{23} \\ \pm\sqrt{3}(\alpha_1 - \alpha_2) & 3\alpha_1 + \alpha_2 & -2\alpha_{23} \\ \pm 2\sqrt{3}\,\alpha_{23} & -2\alpha_{23} & \alpha_3 \end{bmatrix}$$

$$m = \alpha^{-1} = \begin{bmatrix} m_1 & o & o \\ o & m_2 & m_4 \\ o & m_4 & m_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \alpha_1^{-1} & o & o \\ o & \alpha_3/(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_{23}^2) & -\alpha_{23}/(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_{23}^2) \\ o & -\alpha_{23}/(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_{23}^2) & \alpha_2/(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_{23}^2) \end{bmatrix}$$

le terme en $\alpha_{23}$ provient de l'inclinaison de l'ellipsoïde, et l'on a :

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2\alpha_{23}}{\alpha_2 - \alpha_3}$$

Dans ce modèle :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\alpha_1$ | = 202 | $m_1$ | = 0,0049 |
| $\alpha_2$ | = 1,67 | $m_2$ | = 1,19 |
| $\alpha_3$ | = 83,3 | $m_3$ | = 0,024 |
| $\alpha_{23}$ | = 8,33 | $m_4$ | = - 0,196 |

d'après des mesures d'effet de Haas Van Alphen (16) et de résonance cyclotron (17). Le niveau de Fermi, déduit de ces mesures, serait de 17,7 mev.

Le modèle ellipsoidal parabolique s'applique bien lorsque l'énergie est voisine du fond de la bande. Cependant, du fait des faibles valeurs des masses effectives, il n'est peut être pas possible de négliger complètement l'interaction des autres bandes. B. LAX (18), par des mesures magnétooptiques, a montré que la masse effective des électrons dans le bismuth dépendait de l'énergie, ce qui est en contradiction avec le modèle parabolique.

La relation de dispersion proposée par LAX est alors ellipsoidale, mais non parabolique :

$$2m_o E\,(1 + E/E_G) = \alpha_1 P_x^2 + \alpha_2 P_y^2 + \alpha_3 P_z^2 + 2\alpha_2\alpha_3 P_y P_z \quad (3)$$

$E_G$ est la largeur de la bande interdite située au-dessous de la bande de conduction (figure 4).

$\alpha$ = tenseur de l'inverse des masses effectives rapporté au système d'axes cristallins et déterminé au bas de la bande de conduction.

Pour un ellipsoide rapporté à des axes principaux, on aurait :

$$2m_o E\,\left(1 + \frac{E}{E_G}\right) = \alpha_1' P_1^2 + \alpha_2' P_2^2 + \alpha_3' P_3^2 \quad (4)$$

$(\alpha_1 = \alpha_1' ;\ \alpha_2 = \alpha_2' \cos^2\varphi + \alpha_3' \sin^2\varphi ;\ \alpha_3 = \alpha_2' \sin^2\varphi + \alpha_3' \cos^2\varphi ;$

$$\alpha_{23} = (\alpha'_3 - \alpha'_2) \sin\varphi \cos\varphi)$$

Ce modèle a été modifié par COHEN (3) qui considère que la relation de dispersion doit toujours rester parabolique dans la direction 2, d'où l'existence d'un terme correctif.

$$2m_o \left[E\left(1 + \frac{E}{E_G}\right) - (\alpha'_2 P'^2_2)^2 \frac{1}{E_G}\right] = \alpha'_1 P^2_1 + \alpha'_2 P^2_2 + \alpha'_3 P^2_3 \qquad (5)$$

Les surfaces d'énergie constante ne sont plus ellipsoidales.

Cependant, d'après BHARGAVA (13), l'écart par rapport à l'ellipsoide intervient pour moins de 1 % dans la valeur de la densité d'état.

D'autre part, les mesures qu'il a effectuées en effet de Haas Van Alphen ne montrent pas de différences sensibles lorsque la mesure est faite dans la direction 1 ou 2, ce qui tendrait à montrer que les surfaces d'énergie constante sont très voisines des surfaces ellipsoidales.

En fait, comme l'indique GOLIN (6), il est très difficile de faire le choix entre ces deux derniers modèles, la seule méthode permettant de mettre en évidence la non ellipsoidalité de la surface consistant à étudier l'anisotropie de la surface de Fermi en fonction de $E_F$.

La figure 4 montre le schéma de bandes du bismuth tel qu'il est le plus généralement admis.

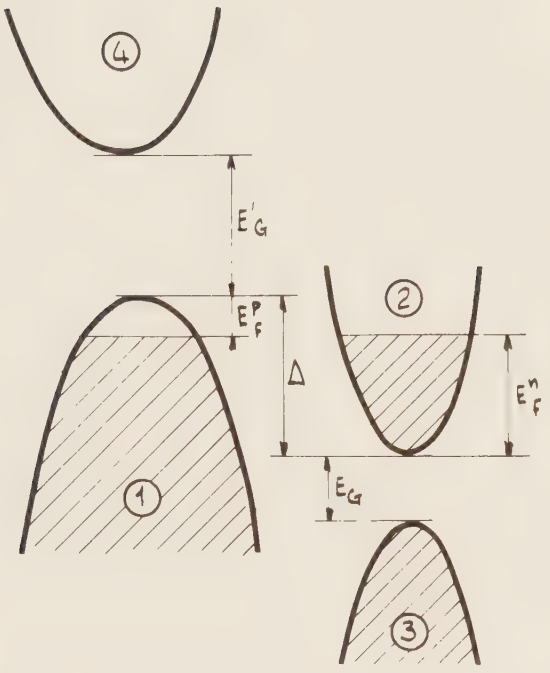



Figure 4 - Schéma de bandes du bismuth

Nous avons résumé dans les tableaux II et III les données de la littérature concernant les masses effectives, énergies de Fermi, densités de porteurs pour les électrons et les trous.

Tableau II

Masses effectives des électrons et des trous dans le bismuth

| | ELECTRONS | | | | | | | | TROUS | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m_1/m_o$ | $m_2/m_o$ | $m_3/m_o$ | $m_4/m_o$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_{23}$ | $M_1 = M_2$ | $M_3$ | $\beta_1$ | $\beta_3$ | Réf. |
| EP | 0,00495 | 1,19 | 0,0239 | -0,119 | 202 | 1,67 | 83,3 | 8,33 | | | | | |
| | 0,005 | 1,27 | 0,031 | 0,157 | 200 | 2,09 | 86 | 10,6 | 0,064 | 0,69 | 15,6 | 1,45 | (19) |
| | 0,00709 | 1,72 | 0,0306 | -0,180 | 141 | 1,53 | 86,3 | 9,01 | 0,0675 | 0,76 | 14,8 | 1,31 | ( 9) |
| | 0,0084 | 1,70 | 0,0218 | -0,143 | 119 | 1,31 | 102 | 8,6 | 0,068 | 0,91 | 14,7 | 1,09 | ( 7) |
| Niveau Fermi → | 0,0521 | 1,20 | 0,0204 | 0,090 | 192 | 1,25 | 73,4 | 5,52 | 0,064 | 0,69 | 15,6 | 1,45 | (20) |
| ENP | | | | | | | | | | | | | |
| Fond de bde → | 0,00133 | 0,26 | 0,00443 | -0,0195 | 885 | 6,32 | 338 | 25,3 | | | | | |
| NENP | 0,00354 | 1,49 | 0,0223 | -0,155 | 282 | 2,48 | 165,5 | 17,2 | | | | | |

Tableau III
Densité de porteurs, energies au niveau de Fermi
et bande interdite dans le bismuth à 4,2° K

| $N_n = N_p$ $10^{17}/cm^3$ | 2,75 | 4,05 | 3,9 | 3,6 | | 3,1 | | 3,07 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_F$ électrons (mev) | 27,6 | | 22 | 22 | 25 | | 31 | |
| $E_F$ trous (mev) | 10,9 | | | 11,8 | 11 | | 13 | |
| $E_G$ (mev) | 15,3 | | 46 | 46 | 15 | | 13 | |
| Références | (20) | (9) | (7) | (14) | (13) | (21) | (22) | |

## I.3 - PARAMETRES DE TRANSPORT

### I.3.1. - Densité de porteurs

Le caractère métallique du bismuth provient du faible recouvrement des bandes de valence et de conduction. Le niveau de Fermi est proche des extremum de bandes, et néanmoins suffisamment éloigné pour que l'on puisse considérer que les porteurs soient statistiquement dégénérés à basse température.

Le volume délimité par la surface de Fermi représente une faible portion du volume de la zone de Brillouin de sorte que la densité des porteurs est faible. De plus, dans le bismuth, il y a compensation, c'est-à-dire le même nombre d'électrons et de trous, tout au moins dans un matériau très pur. En effet, soit n la densité d'électrons :

$$n = N\nu\, n_a$$

$N$ = nombre de mailles élémentaires

$\nu$ = nombre d'atomes par maille

$n_a$ = nombre d'électrons par atome.

Soit $n^*$ le nombre effectif d'électrons, c'est-à-dire le nombre d'états distincts sous les nappes d'électrons de la surface de Fermi (23), $p^*$ le nombre effectif de trous et P le nombre de nappes d'électrons ou de trous :

$$n = n^* + (2PN - p^*)$$

Il y a compensation si le nombre effectif d'électrons est égal au nombre effectif de trous :

$$n^* - p^* = 0$$

d'où $n = 2PN$

soit $\nu n_a = 2P$

Pour le bismuth $\nu = 2$, $n_a = 5$, $P = 5$, la compensation se produit bien.

Le nombre de porteurs est égal à $2/h^3$ fois le volume dans l'espace des moments entouré par la surface de Fermi soit :

$$N_n = 6 \frac{8\pi}{3h^3} \frac{(2m_o E_f)^{3/2}}{\left[\alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_{23})^2\right]^{1/2}} \qquad (6) \text{ pour les électrons}$$

et

$$N_p = 2\frac{8\pi}{3h^3} \times \frac{(2m_o E_{fp})^{3/2}}{(\beta_1^2 \beta_3)^{1/2}} \qquad (7) \text{ pour les trous}$$

(dans le modèle parabolique, le volume est donné par :

$$V_n = \frac{8\pi}{3} (2m_1 m_2 m_3)^{1/2} E^{3/2} \left(1 + 6 \frac{E}{5E_G}\right)$$

I.3.2. - Tenseur de résistivité ; coefficients galvanomagnétiques

En restant dans un domaine linéaire, la loi d'Ohm peut s'appliquer sous la forme généralisée : $\vec{E} = \vec{\vec{\rho}}\,(H)\,\vec{J}$ ; $\vec{\vec{\rho}}\,(H)$ tenseur de résistivité. Pour des champs magnétiques suffisamment petits, on peut développer $\rho\,(H)$ en série de Taylor (24, 25)

$$E_{i/J_j} = \rho_{ij}\,(H) = \rho^{o}_{ij} + \rho_{ij,k}H_k + \rho_{ij,kl}H_kH_l + \dots \qquad (8)$$

$\rho_{ij}\,(H)$ satisfait aux relations d'Onsager, c'est-à-dire que :

$$\rho_{ij}\,(H) = + \rho_{ij}\,(-\vec{H})$$

Dans ce développement :

$\rho^{o}_{ij}$ défini le tenseur de résistivité

$\rho_{ij,k} = \left[\dfrac{\partial \rho_{ij}\,(H)}{\partial H_k}\right]_{H=0}$ définit le tenseur de coefficient de Hall

${}^{2}\rho_{ij,kl} = \left[\dfrac{\partial^2 \rho_{ij}(H)}{\partial H_k\,\partial H_l}\right]_{H=0}$ définit le tenseur des coefficients de magnétorésistance.

Compte tenu des symétries du réseau du bismuth (cf. I.1) et des relations d'Onsager, on peut montrer que le nombre de coefficients indépendants de l'expression 8 se réduit à 12 (25). La matrice représentative du tenseur de résistivité est alors :

$$\vec{\vec{\rho}} = \begin{bmatrix} \rho_{11} & o & o \\ o & \rho_{11} & o \\ o & o & \rho_{33} \end{bmatrix} \qquad (9)$$

On désigne souvent la résistivité mesurée parallèlement à l'axe trigonal par $\rho_{//}$ et la résistivité dans une direction perpendiculaire à cet axe par $\rho_{\perp}$

$$\begin{cases} \rho_{//} = \rho_{33} \\ \\ \rho_{\perp} = \rho_{11} \end{cases}$$

Pour l'effet Hall, on aura de même deux coefficients indépendants $R_{//}$ et $R_{\perp}$

$$\begin{cases} R_{//} = \rho_{12,3} \\ \\ R_{\perp} = \rho_{23,1} = \rho_{31,2} \end{cases}$$

Les coefficients de magnétorésistance enfin sont au nombre de huit. En utilisant la représentation matricielle de BROWN et Al. (4) on peut écrire ce tenseur d'ordre 4 avec des notations contractées (1 = 11, 2 = 22, 3 = 33, 4 = 32, 5 = 31, 6 = 21)

$$\begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{23} \\ S_{31} \\ S_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} & \rho_{14} & 0 & 0 \\ \rho_{12} & \rho_{11} & \rho_{13} & -\rho_{14} & 0 & 0 \\ \rho_{31} & \rho_{31} & \rho_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \rho_{41} & -\rho_{41} & 0 & \rho_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_{44} & \rho_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_{14} & \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{12}) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_1^2 \\ H_2^2 \\ H_3^2 \\ 2H_2H_3 \\ 2H_3H_1 \\ 2H_1H_2 \end{pmatrix} \qquad (10)$$

$S_{ij}$ sont les termes de magnétorésistance, c'est-à-dire qu'ils dépendent quadratiquement du chemp.

Finalement, les équations reliant champ électrique, densité de courant et champ magnétique sont les suivantes (24) :

$$\begin{aligned}
E_1/J_1 &= \rho_{11} + S_{11} \\
E_2/J_2 &= \rho_{11} + S_{22} \\
E_3/J_3 &= \rho_{33} + S_{33} \\
E_2/J_3 &= \rho_{23,1}H_1 + S_{23} \\
E_3/J_1 &= \rho_{23,1}H_2 + S_{31} \\
E_1/J_2 &= \rho_{12,3}H_3 + S_{12}
\end{aligned} \qquad (11)$$

Le calcul des coefficients galvanomagnétiques intervenant dans la relation (11) a été fait par ABELES et MEIBOOM (26) en résolvant l'équation de Boltzmann compte tenu des surfaces de Fermi ellipsoïdales, et d'un temps de relaxation des porteurs indépendant de l'énergie. Si n est la concentration des porteurs en champ nul, la contribution d'un ellipsoïde à la conductivité est :

$$\sigma = ne\,\vec{\vec{\mu}} = ne^2 \tau\, m^{*-1}$$

$\mu$ est le tenseur de mobilité, $\tau$ le temps de relaxation.

ABELES et MEIBOOM ont négligé l'inclinaison des ellipsoïdes électroniques. Nous donnerons dans le tableau suivant, les expressions calculées par ZITTER (27) qui utilise les tenseurs suivants de mobilité :

$$\vec{\vec{\mu}} = \begin{bmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & \mu_4 \\ 0 & \mu_4 & \mu_3 \end{bmatrix} \quad \text{pour les électrons}$$

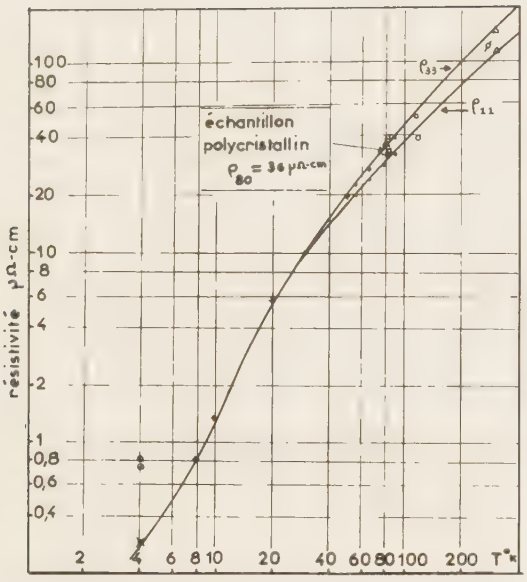
$$\vec{\nu} = \begin{bmatrix} \nu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \nu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \nu_3 \end{bmatrix}$$ pour les trous

Les valeurs relatives des composantes du tenseur de mobilité sont sensiblement les mêmes que celles de l'inverse des masses effectives selon ZITTER (27). Notons cependant que l'anisotropie des temps de relaxation pour les électrons augmente assez rapidement au-dessous de 16°K, comme le montrent les mesures de HARTMAN (28).

Tableau IV

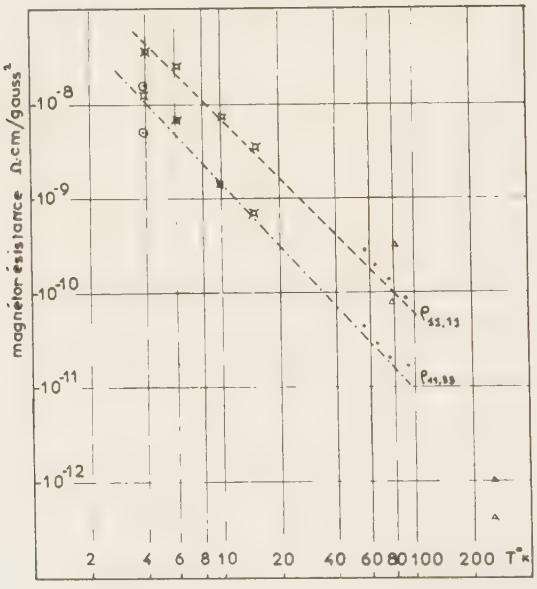
Expression des coefficients galvanomagnétiques dans le bismuth

| | |
|---|---|
| Conductivité | $\sigma_{11} = ne\,\frac{(\mu_1+\mu_2)}{}+\rho e\nu_1$ ; $\sigma_{33} = ne\,\mu_3+\rho e\,\nu_3$ ; n = nombre total d'électrons ; ρ = nombre total de trous |
| Constante de Hall | $\rho_{23,1} = \frac{1}{ne}\,\frac{(\mu_1+\mu_2)\mu_3-\mu_4^2-2c\,\nu_1\nu_3}{(\mu_1+\mu_2+2c\,\nu_1)(\mu_3+c\nu_3)}$ ; $c=\frac{\rho}{n}$ |
| | $\rho_{12,3} = \frac{4}{ne}\,\frac{\mu_1\mu_2-c\nu_1^2}{(\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^2}$ |
| Coefficients de magnéto-résistance | $\rho_{1,1} = \frac{1}{2ne}\,\frac{(\mu_1-\mu_2)^2\mu_3+(5\mu_1-\mu_2)\mu_4^2}{(\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^2}$ |
| | $\rho_{1,2} = \frac{ne}{8\sigma_{11}^2}\left[\mu_1(3\mu_1\mu_3+\mu_4^2)+(2\mu_1+3\mu_2)(\mu_2\mu_3-\mu_4^2)+8c\nu_1^2\nu_3 -2[(\mu_1+\mu_2)\mu_3-2c\nu_1\nu_3-\mu_4^2]^2(\mu_3+c\nu_3)^{-1}\right]$ |
| | $\rho_{1,3} = \frac{ne}{2\sigma_{11}^2}[\mu_1\mu_2(\mu_1+\mu_2)+2c\nu_1^3-4(\mu_1\mu_2-c\nu_1^2)^2(\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^{-1}$ |
| | $\rho_{3,1} = \frac{(ne)^3}{8\sigma_{11}^2\sigma_{33}}\,2c\nu_1(\mu_1+\mu_2)(\mu_3+c\nu_3)^2+\mu_4^2[(\mu_1+\mu_2)\mu_3 - 2c\nu_1(\mu_3+2\nu_3)]$ |
| | $\rho_{3,3} = -\frac{1}{ne}\,\mu_1\mu_4^2\,(\mu_3+c\nu_3)^{-2}$ |
| | $\rho_{1,4} = -\frac{1}{ne}\,\mu_1\mu_4(\mu_1-\mu_2)(\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^{-2}$ |
| | $\rho_{4,1} = \frac{1}{2ne}\mu_4[\mu_3(\mu_1-\mu_2)+\mu_4^2](\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^{-1}(\mu_3+c\nu_3)^{-1}$ |
| | $\rho_{4,4} = -\frac{1}{ne}\left[\mu_1\mu_2[\mu_4^2+2c\nu_1(\mu_3+\nu_3)]+c\nu_1^2[(\mu_1+\mu_2)(\mu_3+\nu_3)-\mu_4^2]\right](\mu_1+\mu_2+2c\nu_1)^{-2}(\mu_3+c\nu_3)^{-1}$ |




a - Résistivités en fonction de la température

b - Coefficients de Hall




C - Coefficients de magnétorésistance

Figure 5 - Propriétés galvanomagnétiques du bismuth massif
Λ(26), X(29), Ø(81), ·(73), O(79), ⊙(27), □(80), ▽(28)

Nous avons rassemblé sur la figure 5 quelques valeurs expérimentales en fonction de la température des différents coefficients galvanomagnétiques du bismuth tels qu'on peut les trouver dans la littérature.

## I.4 - EFFETS DE DIMENSION DANS LE BISMUTH MASSIF

L'un des aspects importants de la physique des couches minces, est l'étude du matériau, lorsque l'une de ses dimensions devient comparable ou inférieure à l'un des paramètres caractérisant le parcours des porteurs de charges; or, selon une étude assez récente de A. N. FRIEDMAN (29), et les résultats de R. HARTMANX (28), les libres parcours moyens ($\lambda = \tau(\vec{k}_f)\ v\ (\vec{k}_f)$ $\tau$ = temps de relaxation et v vitesse en un point de la surface de Fermi) dans le bismuth aux basses températures seraient les suivants :

| T° K | $\lambda_1^n$ mm | $\lambda_2^n$ mm | $\lambda_3^n$ mm | $\lambda_1^p$ mm | $\lambda_3^p$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0,67 | | | 0,64 | |
| 4,2 | 0,39 | 0,12 | 0,30 | 0,23 | 0,11 |
| 10 | 0,11 | | | 0,076 | |
| 15,7 | 0,034 | 0,001 | 0,026 | 0,021 | 0,01 |

Ces longueurs de trajectoires sont suffisamment importantes pour que déjà, par amincissement de bismuth, on puisse obtenir des épaisseurs comparables.

Un certain nombre de résultats sont donc déjà connus qui ont porté sur des échantillons de bismuth monocristallin d'épaisseur inférieure au millimètre.

I.4.1 - Influence des collisions en surface sur les paramètres de transport

La résolution de l'équation de Boltzmann, lorsqu'on impose des conditions aux limites à la surface d'un échantillon, a été faite par FUCHS (30), l'influence d'un champ magnétique transverse étudiée par SONDHEIMER (31) dans le cas d'un modèle simple d'électrons libres.

Si p est la fraction d'électrons réfléchis spéculairement à la surface, l'expression de la conductivité dans deux cas extrêmes est (cf. DINGLE (32)) :

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} \simeq 1 - \frac{3}{8k}(1-p)^2 \sum_1^\infty e^{s-1}/s^2 \qquad (12)$$

Pour $k = 2d/\lambda \gg 1$

(d épaisseur de l'échantillon, p coefficient de réflexion, $\lambda$ l p m)

et lorsque $k \ll 1$

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} \sim \frac{1+p}{1-p}k - \frac{3k^2}{8}\left[\frac{1+4p+p^2}{(1-p)^2}\left(\mathrm{Ln}\frac{1}{K} + 1{,}059\right) - (1-p)^2\sum_1^\infty s^3 p^{s-1}\mathrm{Ln}\, s\right.$$

$$\left. - \frac{2k^3}{15}\,\frac{1+11p+11p^2+p^3}{(1-p)^3}\right] \qquad (13)$$

L'extension de la théorie au cas de surfaces d'énergie constante non sphériques a été faite par HAM et MATTIS (33) et PRICE (34). Son application au cas du bismuth a été particulièrement développée par FRIEDMANN et KOENIG (35) et PARROTT (36). Ils ont pu montrer que même dans le cas d'une réflexion totalement spéculaire un effet de dimension pouvait exister dans le cas de surfaces d'énergie ellipsoïdales. Ces surfaces entraînent d'autre part, une anisotropie du phénomène. L'expression donnée par FRIEDMANN (29) dans le cas d'une

réflexion partiellement spéculaire est :

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{h^3 kT} \frac{2}{3} \tau \epsilon \alpha_{xx} \left[ 1 - \frac{3}{2}(1-p)k_z^{-1} (1 - \omega_{xx}) \right.$$

$$\int_o^1 \frac{1 - \exp(-k_z/\lambda)}{1 + p \exp(1-k_z/\lambda)} \lambda \, d\lambda + \frac{3}{2} (1 - p)k_z^{-1} (1 - 3\omega_{xx})$$

$$\int_o^1 \frac{1 - \exp(-k_z/\lambda)}{1 + p \exp(-k_z/\lambda)} \lambda^3 \, d\lambda - 6 \, p \, k_z^{-1} \, \omega_{xx}$$

$$\left. \int_o^1 \frac{\left[1 - \exp(-k_z/\lambda)\right]^2}{1 - p^2 \exp \frac{-2kz}{\lambda}} \lambda^3 \, d\lambda \right] \qquad (14)$$

$\alpha_{xx}$ est la composante suivant x de l'inverse du tenseur de masse effective

$k_x = \frac{d}{\tau(2\alpha_{zz}\epsilon)^{1/2}}$ généralisation du paramètre k de FUCHS

$\omega_{xx} = \frac{\alpha_{xz}^2}{\alpha_{xx}\alpha_{zz}}$

$\sigma_{xx}^o = \left(\frac{e^2}{h^3 hT}\right) \frac{2}{3} \tau \epsilon \alpha_{xx}$

$\lambda = \frac{v_z}{(2\alpha_{zz}\epsilon)^{1/2}}$ rapport de la vitesse de l'électron à sa vitesse maximale

$\sigma_{xx}^o$ conductivité du matériau d'épaisseur infinie
( $/3 \tau$

$\epsilon$ énergie de Fermi.

I.4.2. - Nature spéculaire de la réflexion des électrons en surface pour le bismuth

La réflexion des électrons à la surface d'un échantillon dépend principalement de l'état de cette surface, des inhomogénéités que l'on peut y trouver, des rugosités microscopiques, etc...

D'une façon très schématique, on peut dire que la réflexion devra plutôt être spéculaire que diffuse si la longueur d'onde des ondes électroniques (longueur d'onde de De Broglie) est grande devant les inhomogénéités géométriques de surface. Si l'on définit un paramètre r de dimension des défauts à la surface de l'échantillon :

$$r < 1/k = \lambda/2\pi = {}^{+}n/m^{*}v$$

Dans les semimétaux, $m^*$ et $v_F$ ont en général des valeurs relativement faibles ($k_F \sim 10^{-3}\ \text{Å}^{-1}$) de sorte que, même si les inhomogénéités de surface sont de l'ordre du 1/10 de microns, la nature de la réflexion en surface peut ne pas être modifiée.

FRIEDMAN et KOENIG (35) ont montré, en appliquant des relations du type de celles présentées au paragraphe précédent (14), que le bismuth présentait une réflexion de nature spéculaire ($p = 1$). L'amincissement d'un échantillon entraîne une diminution de la conductivité qui tend vers une valeur finie. Cependant, la comparaison de l'expérience avec la théorie faite par AUBREY et Al (37) a conduit PARROTT (36) à introduire une variation du paramètre p de réflexion non seulement avec la longueur d'onde électronique, mais également avec l'angle d'incidence de ces ondes avec la surface. P serait égal à 1 pour des incidences rasantes et jusqu'à une certaine valeur de l'angle, et à 0 pour des incidences voisines de la normale. Dans cette hypothèse, la conductivité tendrait même dans le cas de non spécularité, vers une valeur de "saturation".

Chapitre II

# PREPARATION DES COUCHES MINCES DE BISMUTH

Nous avons effectué les dépôts par évaporation thermique sous vide et condensation sur des substrats en verre ordinaire. Nous décrivons dans ce chapitre les différentes caractéristiques de la méthode employée.

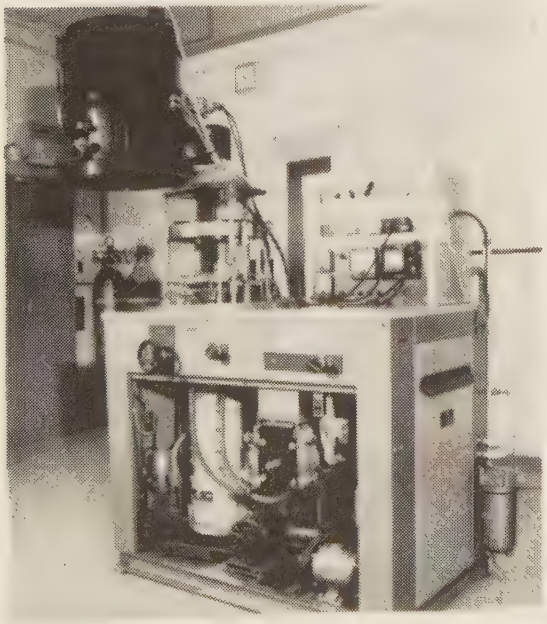
## II.1. - DISPOSITIF D'EVAPORATION

### II.1.1. - Appareil d'évaporation

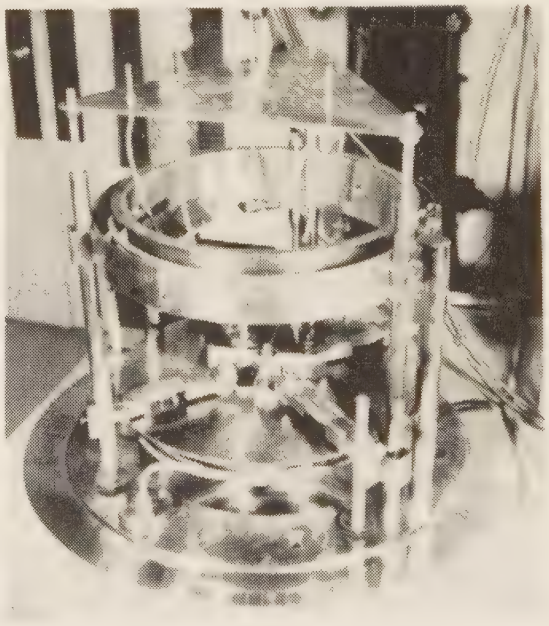
Nous disposons d'un ensemble d'évaporation constitué :

- d'un groupe de pompage comprenant une pompe primaire de 29 $m^3/h$ et d'une pompe à diffusion d'huile de 1500 litres/s. Nous avons utilisé une huile secondaire DC 704,

- d'une enceinte d'évaporation sous forme d'une cloche cylindrique en acier inoxydable (clichés 1 a et b) de diamètre 500 mm et de hauteur 600 mm. Une résistance chauffante de 3 KW montée dans une calotte rayonnante permet d'effectuer un étuvage de l'enceinte et de toutes les pièces intérieures jusqu'à une température voisine de 200° C. Deux électrodes en forme d'anneaux parallèles alimentés sous haute tension continue offrent la possibilité d'effectuer un effluvage en vide primaire. L'enceinte en acier inoxydable repose sur une platine comportant les différents passages (amenées de courant de chauffage des creusets, de la haute tension, passages pour thermocouples, fils de mesure, etc ...).



1 a - ensemble d'évaporation



1 b - vue intérieure de l'enceinte

La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation de type Bayart Alpert placée dans le plan médian de la cloche, soit sensiblement au niveau de la métallisation.

Un piège à circulation d'azote liquide (piège de Meissner) situé au-dessus du baffle qui isole le groupe de pompage de l'enceinte permet d'améliorer les performances de ce groupe.

Les pressions atteintes par cet ensemble sont couramment de l'ordre de $10^{-6}$ torr sans circulation d'azote liquide et de quelques $10^{-7}$ torr avec la circulation d'azote. Les joints sont en viton, et, pour les traversées diverses, en indium.

II.1.2. - Source d'évaporation

Nous avons utilisé des creusets en tantale, le tantale recuit étant plus facile à mettre en forme que le molybdène. Ces creusets se sont révélés convenir parfaitement pour l'évaporation du bismuth. Ils ont une très grande durée de vie, et nous avons pu vérifier (chap. III, par. 1) qu'ils n'apportaient aucune pollution au dépôt.

Ces creusets sont constitués de deux feuilles de tantale de 1/10 mm d'épaisseur (fig. 6). Ces feuilles sont embouties en leur centre suivant une empreinte sphérique réalisée à l'aide d'une bille d'acier de 10 mm de diamètre. L'une des empreintes est percée en son centre suivant un diamètre de 5 mm. Les deux feuilles sont ensuite soudées par point de telle sorte que l'on puisse reconstituer la sphère. L'inertie de chauffage du creuset est très faible. Un étalonnage du creuset nous a donné les valeurs suivantes du rapport M/d de la charge de bismuth à l'épaisseur de dépôt obtenu à une distance de 19 cm.

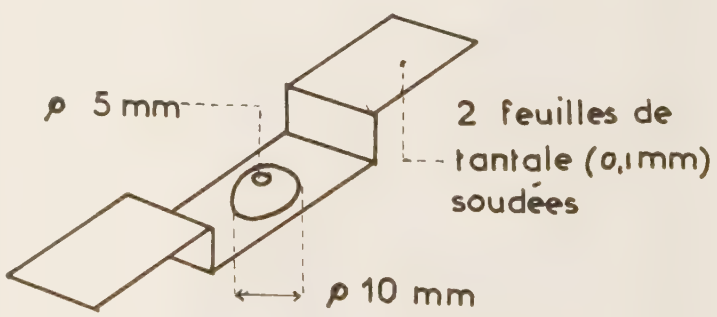



fig. 6 - Schéma du creuset d'évaporation

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M mg : | masse évaporée | 64,4 | 204,2 | 302,6 | 390,4 | 531,8 | 943,8 |
| d Å : | épaisseur de dépôt | 630 | 1990 | 3040 | 3800 | 5040 | 8800 |
| M/d mg Å$^{-1}$ | | 0,102 | 0,1025 | 0,0997 | 0,1028 | 0,1055 | 0,107 |

La reproductibilité est relativement bonne. L'angle solide d'évaporation que l'on pourrait déduire de ses mesures serait voisin de $2\alpha \sim 80°$. La variation calculée (cf. RANC (38)) de l'épaisseur de dépôt pour une distance source-substrat de 19 cm serait $\Delta$ e/e = 1 % sur un cercle de diamètre $\emptyset$ = 2,7 cm. Nous avons d'ailleurs vérifié le profil d'épaisseur par des mesures de densité optique sur un dépôt semi-transparent (fig. 7).

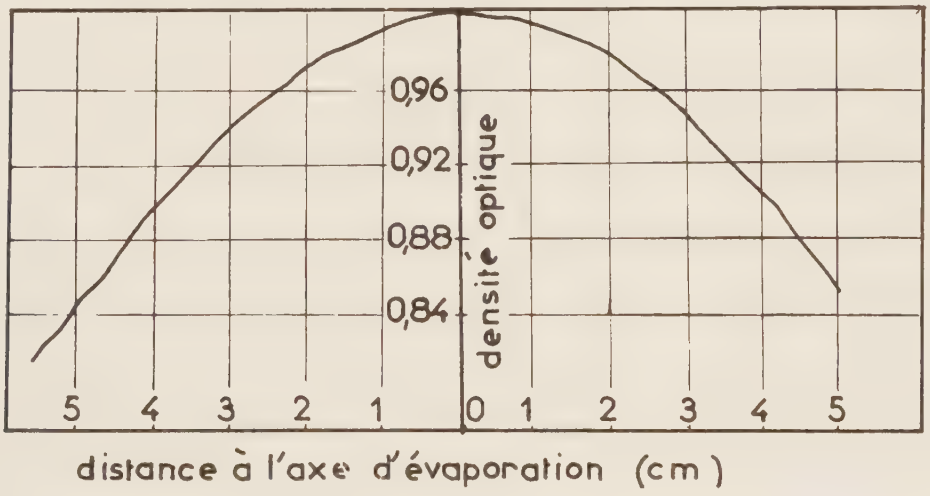



Fig. 7 - Profil d'épaisseur obtenu au densitomètre

L'échauffement du substrat dû au rayonnement de la source est faible comme le montre la figure 8 qui représente les résultats que nous avons obtenus en mesurant la température de surface sur une lame de verre à l'aide d'un thermocouple cuivre/constantan placé comme l'indique la figure 8.

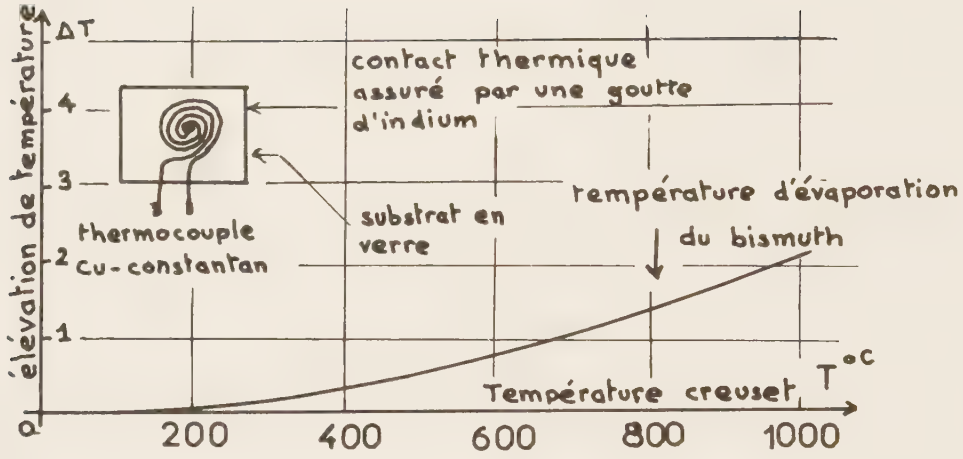



Fig. 8 - Influence du rayonnement du creuset sur la température du substrat

II.1.3. - Porte substrats

Plusieurs types de porte substrats ont été réalisés suivant les essais à effectuer.

- pour les dépôts à la température ambiante, le porte substrat (figure 9) est constitué d'un bloc en acier inoxydable (1). La lame de verre (6) y est centrée par rapport à des pions de positionnement des caches (2). Ce centrage permet de conserver une bonne précision de positionnement des caches dans le cas où des métallisations successives doivent être effectuées, par exemple pour l'évaporation des contacts. La plaquette de verre est appliquée contre le cache (1) et une plaque supérieure percée d'une fenêtre rectangulaire (3) par l'intermédiaire d'un bloc de cuivre (4) et de ressorts (5). Le bloc de cuivre a pour but d'assurer une meilleure dissipation thermique.

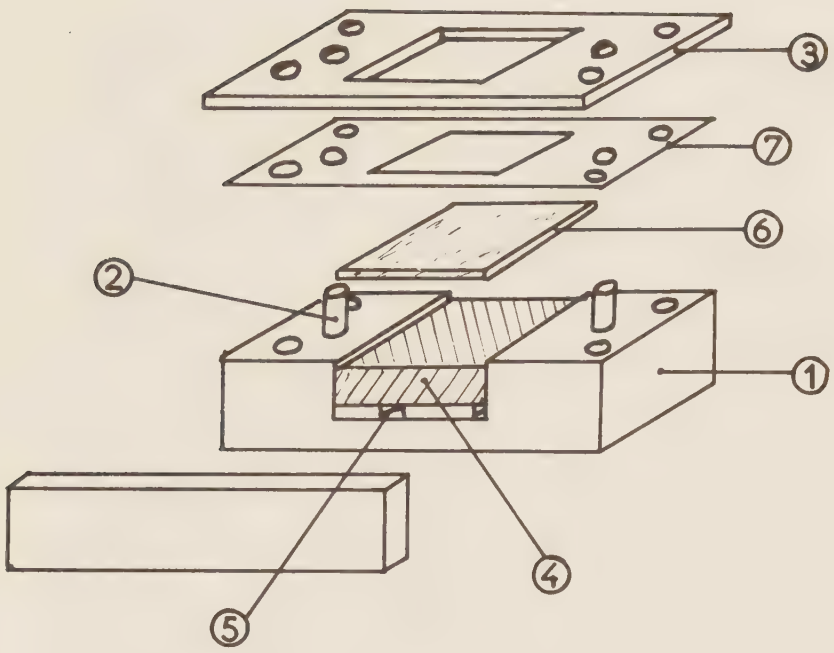



Fig. 9 - Porte substrats

- pour les dépôts à température supérieure à la température ambiante, le chauffage est réalisé en utilisant le rayonnement de filaments de tungstène bobinés sur un mandrin en alumine et placés à l'intérieur de réflecteurs en acier inoxydable. La mesure de température est faite à l'aide d'une petite résistance de platine.

- pour les dépôts à 77° K enfin, le substrat est placé sur un bloc de cuivre qui constitue la partie inférieure d'un récipient contenant l'azote liquide. Une série d'écrans refroidis par conduction à la température de l'azote liquide permet de limiter le rayonnement de la source. En assurant les meilleurs contacts thermiques possibles, en ramenant tous les fils de mesure à un point froid, nous avons pu obtenir des températures de surface (déterminées par la mesure de la résistance d'une couche mince de bismuth préalablement étalonnée) inférieures à 80° K.

II.1.4. - Caches d'évaporation

Ils sont en nickel déposé électrolytiquement sur un contre cache en cuivre beryllium (39). Le nickelage se fait uniquement sur les parties du masou qui ne doivent pas être attaquées. Le dessin du masque est donc reproduit sur le cuivre beryllium recouvert d'une résine photosensible. Après insolation et dépouillement, le nickel est déposé sur les parties laissées à nu. Le cuivre beryllium non recouvert de nickel est ensuite attaqué chimiquement d'une façon sélective. Le cuivre-beryllium a une épaisseur de 1/10 de mm, le nickel 10 à 20 $\mu$. On obtient ainsi une très bonne définition du cache qui de plus a une très faible épaisseur, ce qui permet d'éviter tous les effets de pénombre. L'ensemble du masque possède une très bonne tenue mécanique grâce au Cu-Be qui joue le rôle de contre cache.

II.2. - DEPOT DES COUCHES

II.2.1. - Préparation des substrats

Les dépôts sont effectués sur des plaquettes de verre. Ce sont, soit des lames de microscope en verre ordinaire d'épaisseur 1 mm, soit des lames de verre pyrex polies optiquement sur l'une de leurs faces. Avant toute évaporation, les substrats sont soumis à un nettoyage soigneux suivant des méthodes classiques en technologie des couches minces. Nous avons suivi le processus suivant :

- dégraissage au mélange sulfochromique bouillant
- rinçage à l'eau bidistillée
- nettoyage au RBS 25 (produit tensio-actif)
- rinçage en eau courante
- rinçage à l'eau bidistillée dans une cuve de nettoyage par ultrasons.

Les substrats sont ensuite recouverts d'une couche d'oxyde de bismuth de quelques 500 Å d'épaisseur obtenue par pulvérisation cathodique réactive en atmosphère d'oxygène (1). Nous utilisons une cathode en bismuth massif réalisée en effectuant une coulée de bismuth dans un disque en aluminium légèrement creusé

Cliché 2 - cathode de bismuth

comme le montre le cliché 2. Un écran en aluminium est placé autour de cette cathode de façon à réduire les effluvages parasites et permettre une meilleure distribution des lignes de champ.

Caractéristiques de pulvérisation :

- diamètre cathode Ø $\simeq$ 55 mm ;
- distance substrat-cathode : 3 - 4 cm ;
- tension : 850 - 1 000 v ;
- atmosphère : oxygène pression 0,1 torr ;
- épaisseur déposée : environ 500 Å pour 15 minutes.

Les avantages de cette couche initiale d'oxyde de bismuth sont évidents :

- les dépôts par pulvérisation cathodique donnent toujours des couches dont l'adhérence au substrat est excellente du fait de la grande énergie que possèdent les atomes ou molécules arrachés de la cathode,

- la couche d'oxyde de bismuth permet d'obtenir une surface beaucoup plus reproductible que n'importe quel nettoyage de substrat. On sait l'importance de cet état de surface pour les conditions de nucléation et de germination des dépôts,

- les liaisons métal-oxyde sont toujours très bonnes, d'où une amélioration de l'adhérence du bismuth au substrat. De plus, cette couche initiale possède un coefficient de dilatation intermédiaire entre celui du verre et celui du bismuth, ce qui est très important pour éviter les ruptures et décollements de couches, soit au recuit comme l'a montré HUET (1), soit pour les mesures aux très basses températures comme nous les avons faites.

### II.2.2. - Conditions d'évaporation du bismuth

La formulation des données physiques relatives à l'évaporation thermique nécessite de nombreuses simplifications. Il est néanmoins très intéressant de pouvoir fixer l'importance relative des différents paramètres mis en jeu dans l'évaporation (pression, température de creuset, taux d'évaporation, distance source-support, etc...).

II.2.2.1. - Taux d'évaporation

On définit le taux d'évaporation comme la masse en grammes de matériau évaporé par seconde et par centimètre carré de surface à la température T° K. Connaissant la pression de vapeur saturante $p_s$ de la substance à la température T, on peut en déduire :

$$\tau_{ev} = \frac{d\,m}{d\,t} = p_s \sqrt{\frac{M}{2\,\pi R\,T}} \qquad (15)$$

M = masse moléculaire , R = constante des gaz parfaits

Si $p_s$ est exprimé en millimètres de mercure

$$\tau_{ev} = 5{,}833\ 10^{-2}\ p_s \sqrt{\frac{M}{T}} \qquad (16)$$

La figure 10 donne la variation de ce taux d'évaporation du bismuth en fonction de sa température.

Remarque : La pression de vapeur saturante est bien approchée par une relation du type $\text{Log}\ p_s = \alpha - \beta/T$ (40). Pour le bismuth, $\alpha = 11{,}14$, $\beta = 9{,}824\ 10^{-3}$.

Ce taux correspond au nombre d'atomes émis par seconde par centimètre carré de source. La vitesse de dépôt $v_{dép}$ qui est une représentation du nombre d'atomes condensés par unité de temps dépend de $\tau_{ev}$ et de paramètres géométriques. Soit $2\alpha$ l'angle solide d'évaporation en stéradians,

D, la distance en centimètres de la source à la surface de condensation,

s, la surface de la source d'évaporation,

p, la masse spécifique du métal

$$v_{dép} = \tau_{ev} \times \frac{s}{2\,\alpha\,p} \times \frac{1}{D^2} \qquad (17)$$

si on néglige la réémission d'atomes.

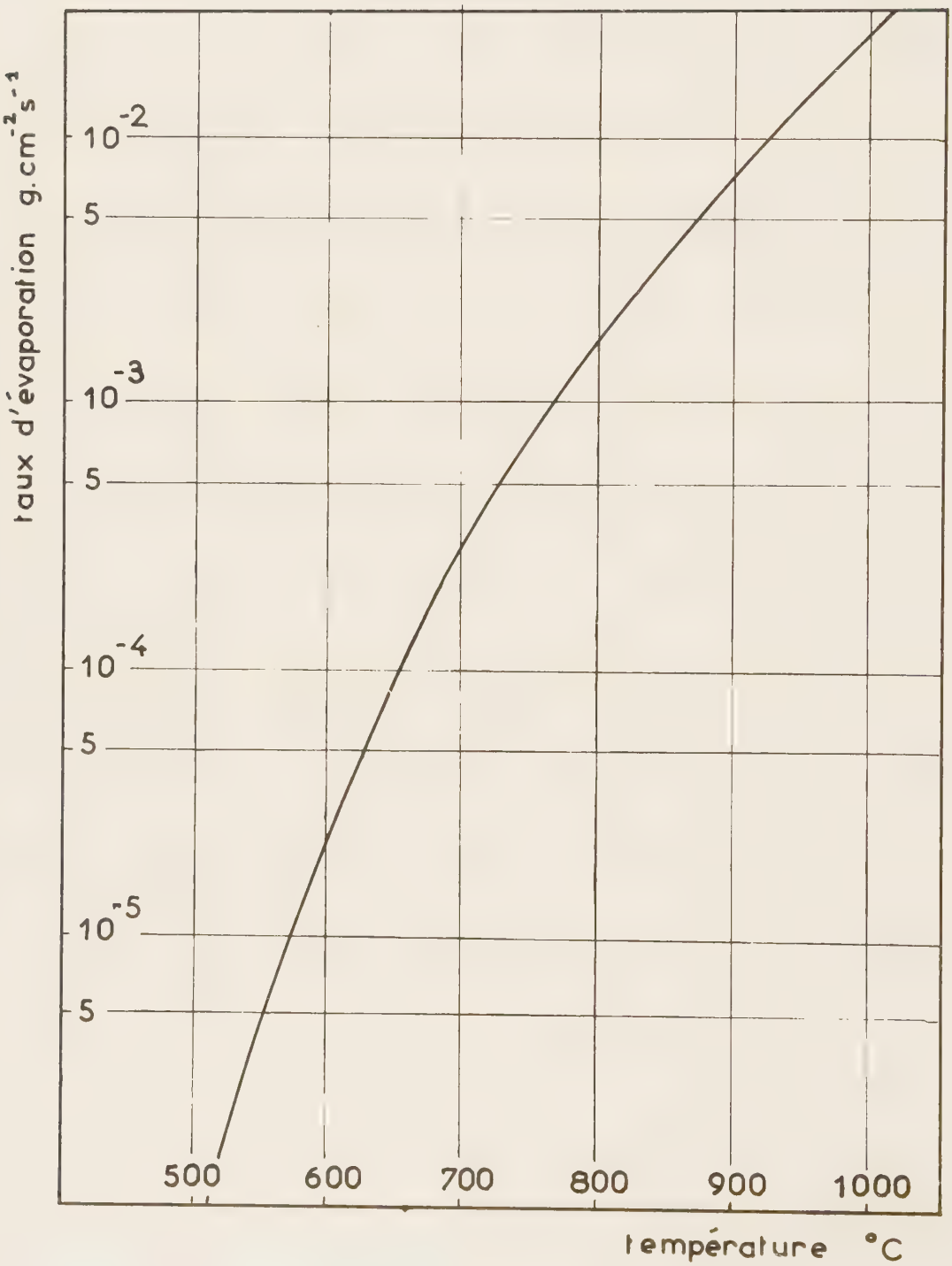



Figure 10 : taux d'évaporation du bismuth

La figure 11 est un abaque permettant de calculer la vitesse de dépôt pour le bismuth en fonction du taux d'évaporation et de la distance source-substrat.

II.2.2.2. - Nombre d'atomes de gaz résiduels

La loi de Graham (38, 40) permet de connaître le nombre A de molécules traversant par seconde une surface de 1 $cm^2$.

$$A = n \sqrt{\frac{k\,T}{2\,\pi\,m}} \qquad (18)$$

n = nombre de molécules par centimètre cube à la pression p

m = masse d'une molécule

k = constante de Boltzmann

T = température en ° K

p = n/N RT (N = nombre d'Avogadro, R = constante des gaz parfaits)

de sorte que :

$$A = 3{,}51\ 10^{22}\ \frac{P}{\sqrt{M\,T}} \qquad (19)$$

M étant la masse moléculaire du gaz.

Soit N le nombre d'atomes condensés de bismuth par seconde et par centimètre carré pour une vitesse de dépôt $v_{dép}$.

$$N = 10^{16}\ \frac{v_{dép}}{d^3} \qquad (20)$$

d étant le diamètre atomique du bismuth (d = 3,64 Å).

En effet, le nombre d'atomes contenus dans une couche monoatomique de 1 $cm^2$ de surface est $n = (10^8/d)^2$, le nombre de couches monoatomiques condensées par seconde $k = v_{dép}/d$.

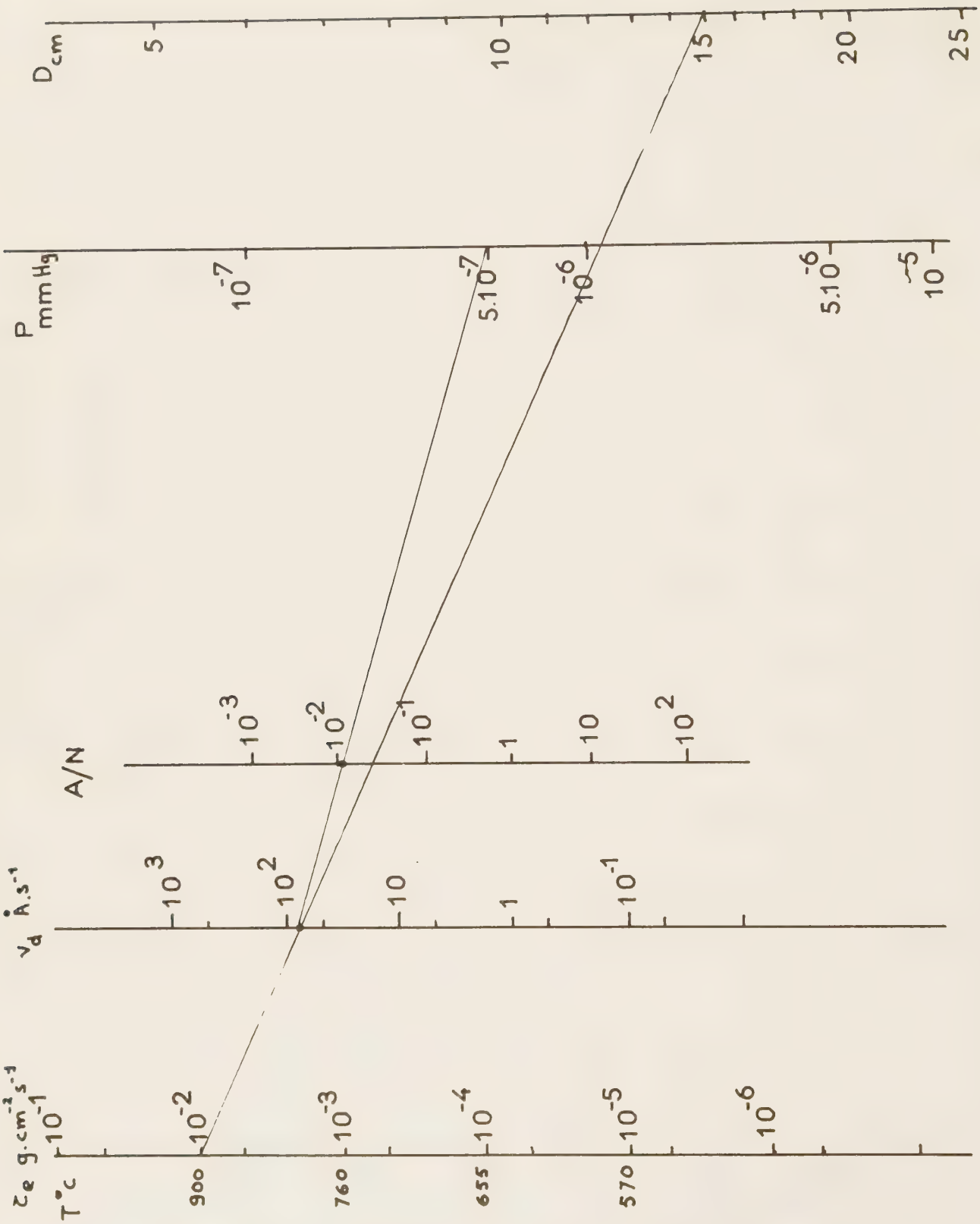



Figure 11 : vitesse de dépôt, rapport du nombre d'atomes de gaz résiduels au nombre d'atomes métalliques

Le rapport A/N donne un ordre de grandeur du nombre de molécules de gaz résiduel atteignant le substrat par rapport au nombre d'atomes de métal condensés

$$\frac{A}{N} = 168\ 10^{6}\ \frac{1}{\sqrt{M\,T}} \times \frac{p}{v_{dép}} \qquad (21)$$

Dans cette relation, p est exprimée en mm de mercure et $v_{dép}$ en $\mathring{A}\ s^{-1}$. L'abaque de la figure 11 donne directement ce rapport en fonction de la pression et de la vitesse de dépôt dans le cas de l'air à 20° C.

II.2.2.3. - Choix des paramètres d'évaporation

On ne dispose pratiquement que de deux paramètres réglables : la température du creuset et la distance source substrat. L'abaque de la figure 11 nous montre que pour un rapport A/N du nombre de molécules de gaz résiduels au nombre d'atomes de bismuth inférieur à $10^{-1}$ avec une pression totale voisine de $10^{-6}$ torr, il faut des vitesses de dépôt supérieures à 10 $\mathring{A}\ s^{-1}$. Nous nous sommes toujours placés dans ces conditions qui correspondent au tableau suivant :

| pression | température du creuset | distance source substrat | $v_{dép}$ $\mathring{A}\ s^{-1}$ | A/N |
|---|---|---|---|---|
| $10^{-6}$ torr | 800 < T < 950° C | 20 < D < 10 cm | 10 < $v_{dép}$ < 300 | $10^{-1}$ $10^{-2}$ |
| | | 19 cm | 50 $As^{-1}$ | |

Nous déterminions la vitesse moyenne de dépôt indirectement par la mesure du temps réel de condensation. Nous effectuons cette mesure en utilisant un témoin résistif constitué d'une petite lame de verre possédant des contacts électriques prédéposés. Ce témoin est placé au voisinage du substrat et reçoit la métallisation en même temps que lui. On peut déterminer ainsi le moment où une couche devient conductrice. Cette méthode peut également servir à la détermination de l'épaisseur en cours de métallisation, bien que comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la conductivité puisse dépendre de l'épaisseur des couches et aussi des vitesses de dépôt et que d'autre part une couche en formation n'est pas une couche stable.

## II.3. - RECUIT DES DEPOTS

Dans quelques cas, nous avons été amenés à effectuer des recuits sur les dépôts. Nous avons utilisé pour ce faire un four tubulaire sous atmosphère d'argon. Les plaquettes de verre recouvertes de bismuth sont disposées entre deux blocs de cuivre permettant de conserver une certaine inertie de chauffage et d'éviter tous gradients de température pouvant modifier le processus de recristallisation. Le four est régulé à une température supérieure à la température de traitement. L'échantillon est alors enfourné et maintenu dans le four jusqu'à ce que la température de traitement soit atteinte (des couples thermoélectriques placés convenablement permettent de mesurer en cours de traitement cette température). La température de régulation du four permet de régler la vitesse de montée en température, compte tenu de l'inertie du porte échantillon. L'échantillon est ensuite placé immédiatement dans une partie froide du four. Des essais que nous avons faits ont permis de montrer (chapitre III) que l'influence d temps de traitement était négligeable, les modifications de couche à une température donnée étant pratiquement instantanées. Comme l'a montré HUET (1), seule la présence d'une couche d'oxyde à la surface du film de bismuth peut permettre de l'amener à son point de fusion, sinon il se rassemble en gouttelettes. Nous avons cependant constaté que la couche d'oxyde pouvait diffuser dans le bismuth. Le recuit risque donc d'entraîner des modifications de couches qui introduisent des inconnues supplémentaires pour la caractérisation des propriétés du bismuth en films minces et rendent leur interprétation encore plus délicate. Nous avons préféré éviter le plus possible d'effectuer des traitements thermiques sur les dépôts.

II.4. - MESURE D'EPAISSEUR DES DEPOTS

Toutes les mesures ont été faites à l'aide d'un interféromètre type NOMARSKY monté sur un microscope métallographique. Sur les caches d'évaporation, une petite ouverture rectangulaire est prévue qui permet la métallisation du témoin de mesure d'épaisseur. Ce témoin est recouvert d'une couche métallique lors d'une seconde évaporation. On définit ainsi une "marche" très précise pour la mesure interférométrique et surtout des conditions de réflexion de lumière identiques sur toute la zone étudiée. La précision de mesure n'est pas extrêmement grande, d'une part parce que l'on utilise un filtre monochromatique en lumière jaune qui donne une frange noire relativement étalée (cf. cliché 3) et parce que le repérage du décalage de franges ne se fait qu'avec une précision inférieure à 1/150. L'erreur relative pour des épaisseurs faibles est donc assez grande; nous avons dans ce cas contrôlé les mesures optiques par les valeurs déduites du rapport M/d de la masse de bismuth évaporé à l'épaisseur (Ø 1,2).

Cliché 3
Mesure d'épaisseur à l'interféromètre

Une autre méthode a été mise au point au laboratoire qui consiste à déterminer la masse de dépôt obtenu sur une surface donnée et mesurée avec précision (de l'ordre de 5 $cm^2$) par une méthode de dosage chimique du bismuth mis en solution. Cette méthode est extrêmement précise puisqu'elle permet de doser quelques 50 microgrammes. Son inconvénient réside dans le fait que l'épaisseur se déduit de la connaissance de la densité du bismuth en couches minces. Nous l'avons prise égale à 9,8. Nous donnons dans le tableau suivant une comparaison entre méthode optique et méthode de pesée chimique des mesures d'épaisseur.

Tableau V

Comparaison de différentes méthodes de mesure d'épaisseur

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| d (M/d) | 627 | 1990 | 2960 | 3800 | 5190 | 9200 |
| d opt. | 300 | 1790 | 2800 | 3580 | 5045 | 8800 |
| d chim. | 630 | 1990 | 3040 | 3800 | 4800 | 9150 |

## Chapitre III

## CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES ET STRUCTURE DES DEPOTS

Ce chapitre donne les résultats d'essais effectués pour déterminer la nature des dépôts du point de vue chimique et cristallin.

Une étude sur la croissance et l'évolution des couches est également faite.

III.1 - ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons utilisé pour les évaporations du bismuth JOHNSON MATTHEY pour lequel l'analyse spectrographique donnée par le fournisseur était la suivante :

| Fe | Pb | Mg |
|---|---|---|
| 5 ppm | 1 ppm | < 1 ppm |

L'analyse des dépôts a été faite sur environ 100 mg condensés sur une surface de l'ordre de 200 $cm^2$. Ces 100 mg ont été mis en solution en milieu nitrique concentré et analysés spectrographiquement. Les résultats ont été les suivants :

| Cu | Fe | Zn | Ni | Ca |
|---|---|---|---|---|
| 96 ppm | < 10 ppm | ⩽ 10 ppm | ⩽ 10 ppm | 11 ppm |

Ag, Mg, Si et Al ont été trouvés à l'état de traces.

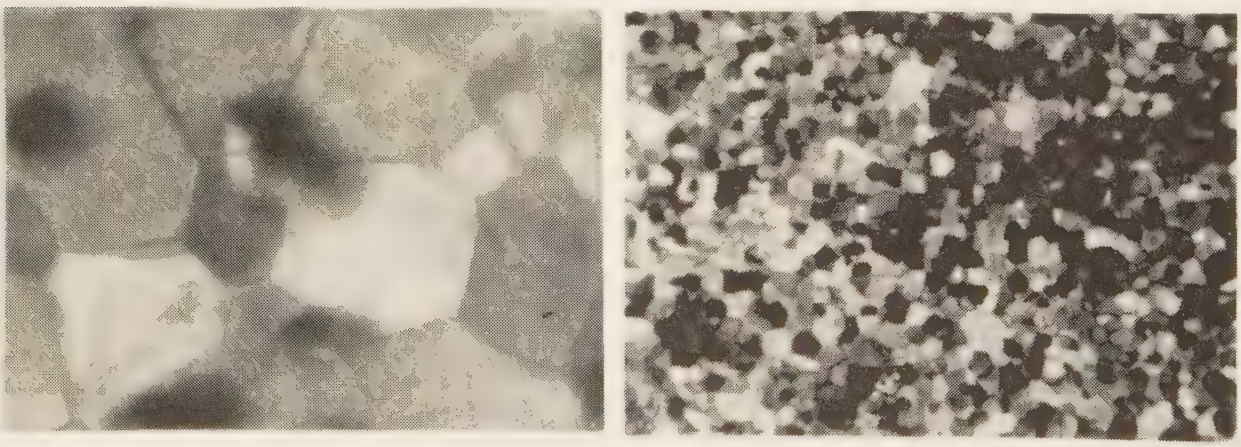
Bien que la plupart de ces impuretés soient introduites au moment de l'évaporation, les dépôts sont assez purs. Surtout on ne décèle pas la

présence d'impuretés du groupe IV ou du groupe VI qui auraient pu être génantes et apporter des modifications importantes aux propriétés galvanomagnétiques (41 - 43).

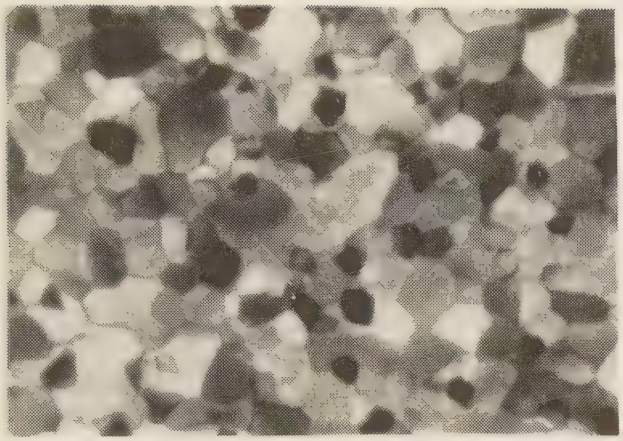
## II.2 - ETUDE DES DEPOTS PAR MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Les examens ont été faits, soit sur des dépôts effectués sur une membrane soluble en biodène, soit sur des dépôts réalisés directement sur support verre (aucune différence sensible n'a été observée entre les méthodes). Le bismuth, après dissolution de la membrane ou par flottage est récupéré sur la grille d'examen du microscope. Notons, comme l'a montré HUET (1), que la nature du support semble assez peu intervenir sur les propriétés des couches de bismuth (tout au moins s'il est amorphe), ni sur leur texture selon M. GANDAIS (44).

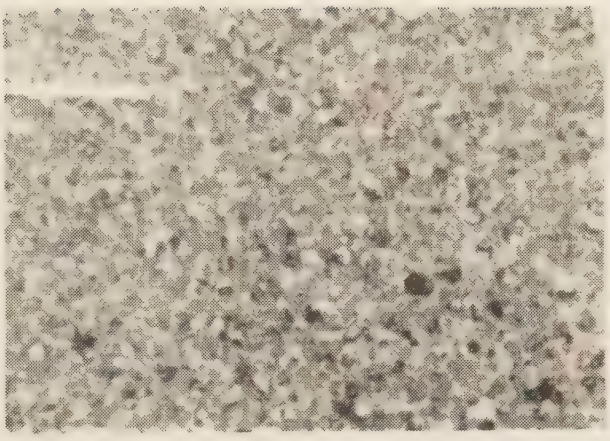
Les clichés 45a, b, et c montrent quelques aspects des microstructures observées en transmission sur des couches préparées dans diverses conditions. Elles sont bien caractéristiques des dépôts de bismuth (45 - 47).




Cliché 45a : Microphotographie en transmission d'un film de 400 Å (vitesse de condensation : 100 Å/s, $p \sim 10^{-6}$ torr)



Cliché 4b : d = 400 Å
v ~ 10 Å/s
p ~ $2 10^{-7}$ torr



Cliché 4c : film déposé à 77°K
d ~ 500 Å
p ~ $5 10^{-7}$ torr

- Les couches sont constituées de grains bien formés dont la forme géométrique est assez simple et homogène. Le plus souvent, les grains sont hexagonaux.

- Les dimensions de ces grains sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films avec toutefois des dimensions latérales légèrement supérieures à cette épaisseur. Cet aspect tendrait à indiquer que la vitesse de croissance dans le plan des couches est légèrement supérieures à celle qui existe suivant la normale au plan.

- Il y a une légère augmentation de la taille des cristallites lorsque la vitesse de condensation est diminuée (cliché 4b).

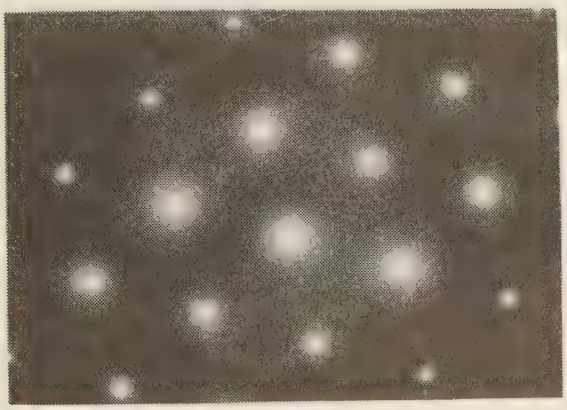
- L'abaissement de la température du substrat conduit à une structure plus "continue", les joints de grains sont moins bien définis ou même absents.

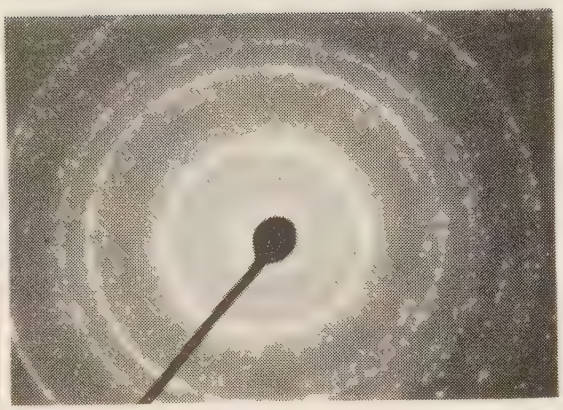
- En surface, on retrouve des aspérités correspondant à la forme des grains comme le montrent des répliques faites avec ombrage au platine (cliché 5).

Cliché 5 : réplique avec ombrage au platine.

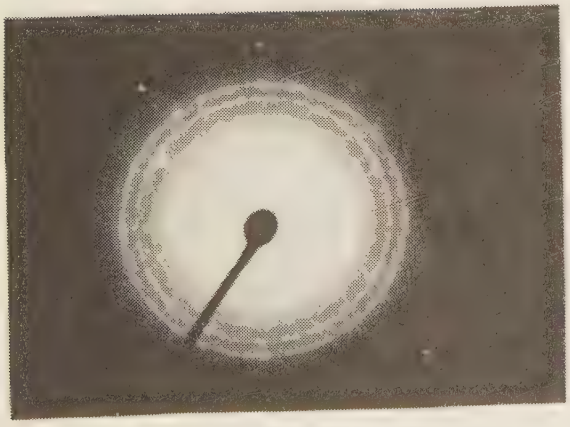
La microdiffraction électronique faite sur les dépôts montre essentiellement deux types de diagramme (cliché 6) : en 6a, on peut voir un diagramme très bien ponctué indiquant une structure de grains parfaitement ordonnée sur la surface d'examen (quelques microns carré) et l'existence d'une orientation préférentielle avec axe trigonal normal au plan de la couche (symétrie d'ordre 6 dans le plan réciproque). En 6b, un diagramme d'échantillon polycristallin avec une dispersion des orientations.

On peut noter que pour les couches déposées sur substrat refroidi à 77°K, on retrouve tous les anneaux de diffraction existants dans le cas des couches préparées à 300°K avec de plus, un premier anneau assez intense. (cliché 7).

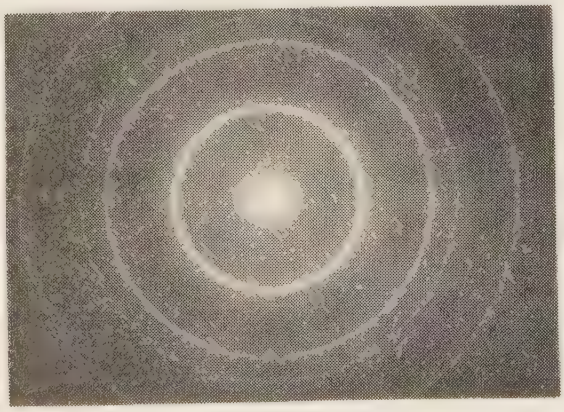




Cliché 6 : Diagramme de diffraction électronique en réflexion de films de bismuth



Cliché 7 : diagramme de diffraction obtenu sur un film déposé à 77°K



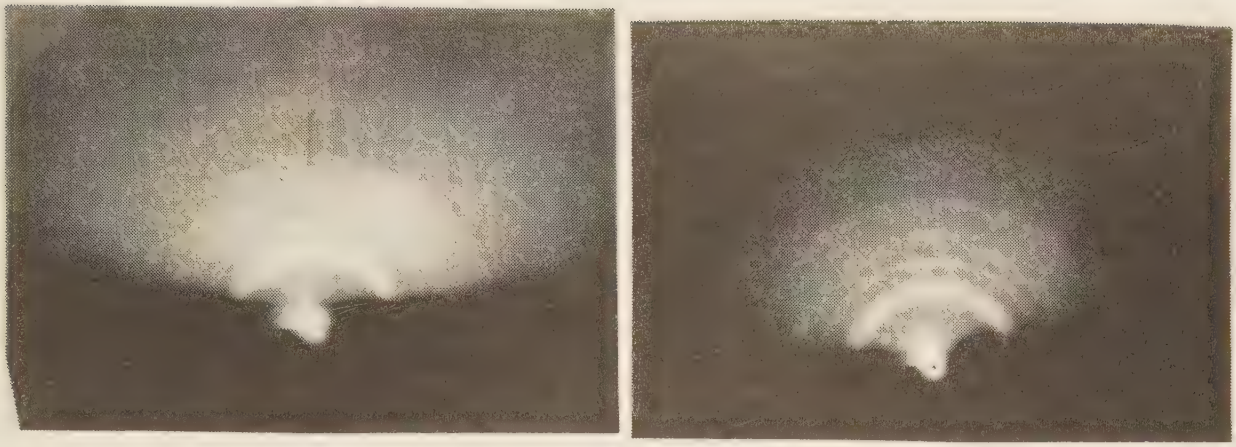
Cliché 8 : diffraction généralisée pour un film de 600 Å déposé à 300°K

Il est évident que la microdiffraction ne permet pas de conclure à l'existence d'une orientation préférentielle dans les dépôts puisque seulement quelques grains diffractent. Pour vérifier cette orientation, nous avons donc effectué une diffraction généralisée qui permet d'atteindre une zone d'environ 300 $\mu^2$. Le cliché 8 montre cette diffraction qui est remarquable par le fait de l'absence de certains anneaux dont, en particulier, certains donnés comme très intenses dans les tables ASTM. Le dépouillement montre que tous les anneaux correspondent à des plans hko, et confrime donc l'existence d'une texture très importante avec l'axe trigonal normal au plan de la couche.

Nous confirmons bien les résultats de HERMANN et REIMER (46) concernant les dépôts de bismuth effectués sur verre à la température ambiante. Il n'est donc pas nécessaire de faire une épitaxie sur mica comme DUGGAL et RUP (47) pour obtenir l'orientation préférentielle axe trigonal normal au plan de la couche. C'est en effet une caractéristique des matériaux à bas point de fusion, de se déposer de telle sorte que l'empilement des plans compacts cristallins se fasse parallèlement au support (44). L'épitaxie sur mica conduit cependant à développer des cristallites de plus grandes dimensions, ce qui entraîne des valeurs de conductivité plus proches de celles du matériau massif (cf. chapitre VII).

L'étude de microscopie électronique en transmission présente l'inconvénient de ne fournir de renseignements que sur des dépôts dont l'épaisseur est inférieure à 700 ou 800 Å. En fait, la structure de couches plus épaisses peut différer. Pour préciser ce point, nous avons fait quelques examens en transmission ainsi que par diffraction de rayons X (clichés 9 et 10).

La présence d'une couche superficielle plus ou moins oxydée rend la réflexion assez diffuse. On peut malgré tout remarquer une différence nette entre les clichés 9a et 9b. Le premier correspond à une couche inférieure à 3 000 Å, le second à une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de 6 000 Å.



(a) (b)

Cliché 9 : diffraction en réflexion

En 9a, la texture est marquée par un renforcement sur le premier anneau dans une région faisant avec la normale un angle de 35°, ce qui correspondrait à une réflexion sur le plan 012, l'axe trigonal est donc bien normal au plan, ce qui confirme les résultats obtenus en transmission. En 9b par contre, outre ces mêmes renforcements, il en apparait un supplémentaire au centre qui pourrait correspondre au plan 102 qui se trouve être d'ailleurs également un plan dense du bismuth. Il existerait donc une double texture pour les couches les plus épaisses. Ce résultat est important et peut permettre d'expliquer certaines des propriétés électriques des couches minces de bismuth.

L'examen de couches recuites montre que si la fusion n'est pas atteinte, certains grains augmentent de dimension tout en conservant leur orientation, mais il existe entre eux quelques petits microcristaux d'orientation quelconque.

En résumé :

- les couches dont l'épaisseur est inférieure à 3 à 5 000 Å sont en général bien texturées, l'axe trigonal étant normal au plan du dépôt ;

Les couches épaisses présentent une double texture avec néanmoins une prédominance de la texture avec axe trigonal normal ;

- la vitesse de dépôt et la température du substrat influent sur la dimension moyenne des cristallites ;

- lorsque la pression résiduelle dans l'enceinte au moment de l'évaporation est relativement élevée ($10^{-5}$ torr), les dépôts ne présentent en génaral pas de texture.

- un recuit augmente la taille des grains dans un rapport au moins égal à 100. L'orientation préférentielle est conservée ou non, suivant la température du recuit.

## III.3 - MECANISMES DE CONDENSATION. ETUDE D'UNE COUCHE AU MOMENT DE SA FORMATION

Il nous est apparu intéressant d'essayer de déterminer comment se faisait la croissance d'un dépôt, et comment se développaient les cristallites. La seule méthode à notre disposition pour l'étude de tels phénomènes est la mesure de la conductivité d'un dépôt au cours de sa formation.

Sur un substrat en verre, on prépare préalablement quatre contacts réalisés avec une pâte conductrice à l'argent. Ces contacts sont reliés à un circuit extérieur (alimentation en courant et enregistreur de tension) par de petites lamelles en cuivre beryllium. Un cache isolé par du mylar est placé au-dessus du substrat et permet de délimiter une géométrie précise de la couche. La tension aux bornes de la lame mince est enregistrée en fonction du temps lorsque la lame est alimentée par un courant constant (figure 12).

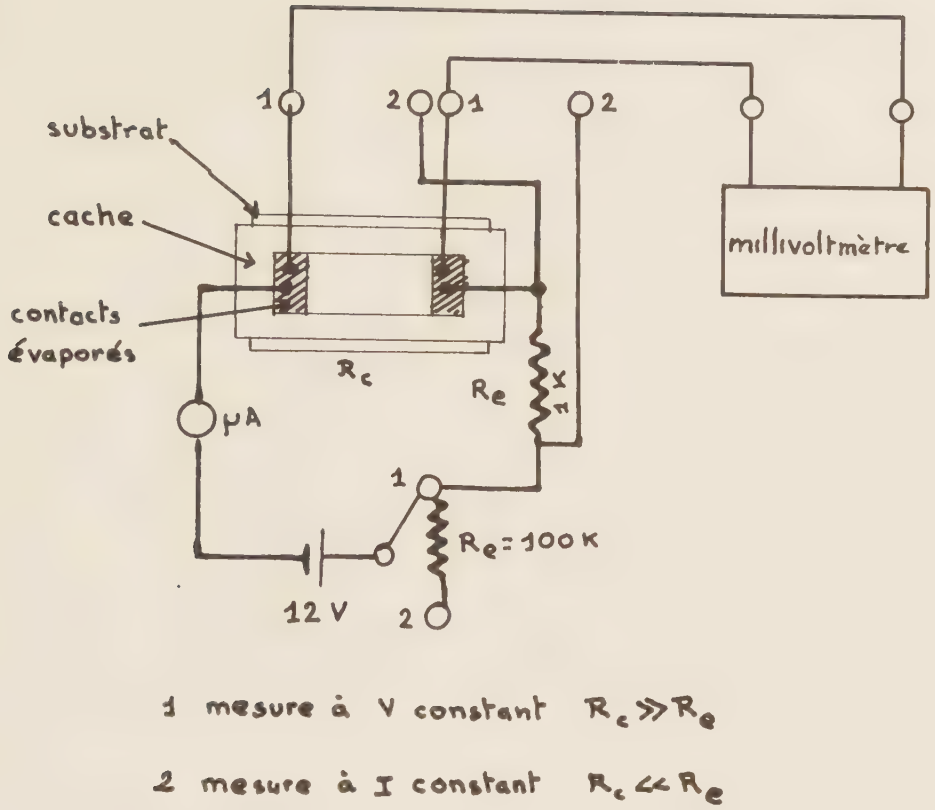



Figure 12 - Schéma de montage pour la mesure de résistance d'une couche en cours d'évaporation

Nous avons étudié directement la variation de résistivité des couches en fonction du flux d'atomes arrivant sur le substrat. Afin de pouvoir effectuer correctement les mesures, surtout pour les premières centaines d'angstroem déposés, nous avons utilisé des vitesses de dépôt lentes, de l'ordre de 1 Å/s. La nécessité de conserver un bon rapport A/N nous a amené à nous placer dans des conditions de vide supérieures à celles que nous utilisions habituellement. Nous avons pu disposer pour cela d'une enceinte pour laquelle le pompage était effectué par une pompe ionique et une pompe à sublimation de titane. La pression atteinte était de l'ordre de quelques $10^{-8}$ torr, et la composition de l'atmosphère résiduelle est donnée par le spectre de masse de la figure 13.

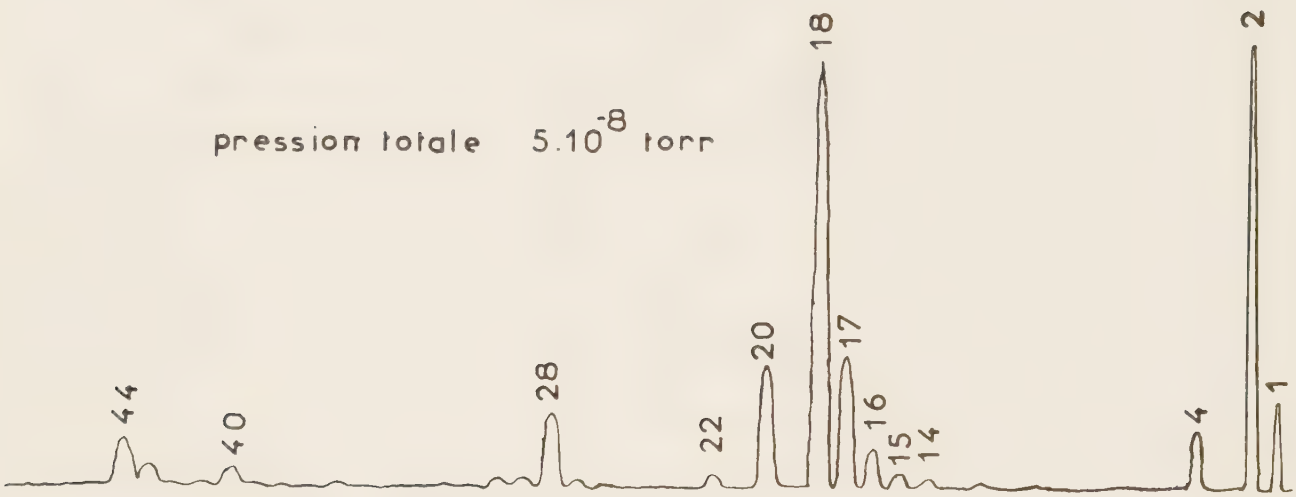



Figure 13 - Spectre de masse de l'atmosphère résiduelle dans l'enceinte

Nous avons contrôlé le taux d'évaporation du bismuth à l'aide d'un analyseur de gaz calé sur la raie de masse 108. Une partie du faisceau atomique passe à travers un diaphragme et pénètre dans la tête du spectrographe placé en regard de la source. Les courbes de la figure 15 sont un exemple type des enregistrements obtenus : résistance de couche et pression partielle de bismuth en fonction du temps. Suivant les relations 15 et 16 du paragraphe II.2.2.1, le taux d'évaporation est directement proportionnel à la pression de vapeur saturante du matériau en évaporation. La mesure de pression partielle donne donc une mesure de ce taux d'évaporation. Nous avons constaté qu'il était difficile de maintenir un taux d'évaporation constant sans jouer continuellement sur la puissance consommée dans le creuset, l'état d'équilibre étant difficilement atteint. Les courbes de la figure 14 montrent que des variations brutales de pression partielle se traduisent par des variations iden-

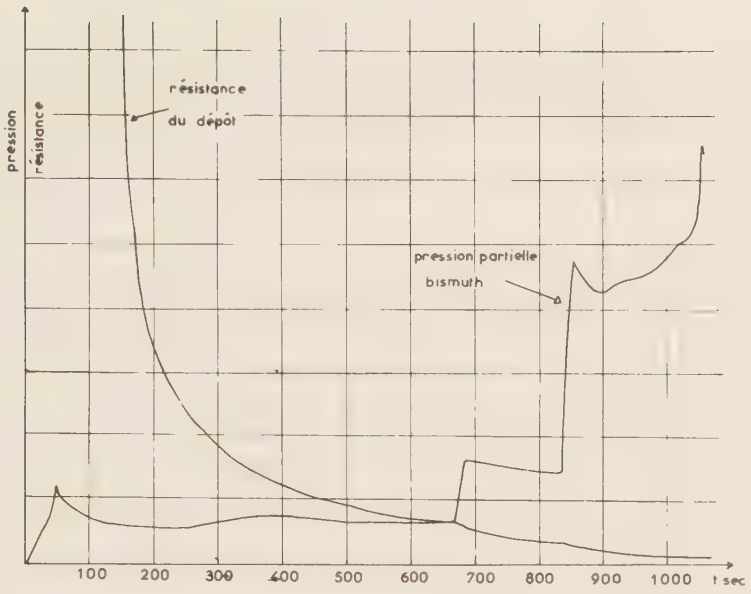



Figure 14 - Pression partielle de bismuth et résistance électrique du dépôt en fonction du temps

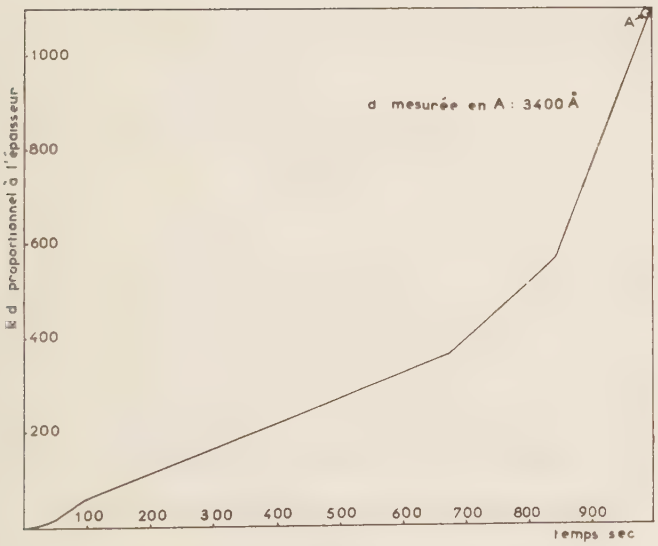



Figure 15 - Variation de l'épaisseur en fonction du temps

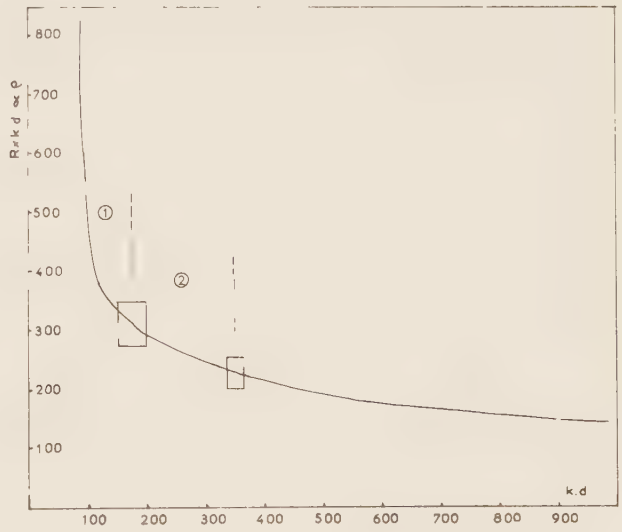



Figure 16 - Résistivité du dépôt en fonction de son épaisseur

tiques sur la courbe résistance-temps. Nous avons essayé de déterminer si ces modifications de taux d'évaporation en cours de métallisation entrainaient des variations dans la croissance de la couche et par là, sur la résistivité des dépôts.

En intégrant la courbe de pression partielle en fonction du temps, on obtient une grandeur proportionnelle à l'épaisseur de couche à un instant donné ($p \alpha v = d(d)/dt$) figure 15. Multipliant cette grandeur par la résistance de la couche, on obtient un nombre proportionnel à la résistivité du dépôt. On peut alors tracer la courbe $\rho = f(d)$ figure 16. La valeur absolue de l'épaisseur est déduite d'une mesure interférométrique faite après dépôt en normalisant le point A de la figure 15 à la valeur d mesurée.

Cette utilisation d'un analyseur de gaz pourla mesure d'épaisseur en cours de dépôt nous a semblé une méthode beaucoup plus sure que toute autre (mesure par quartz par exemple), car elle permet d'obtenir un accès direct à la pression de vapeur. On s'affranchit ainsi de tous les phénomènes liés aux mécanismes de condensation (variation de densité, échauffement, cristallisation etc...).

La figure 16 nous permet de faire quelques remarques :

- lorsque la couche est devenue conductrice, la résistivité ne varie pas lorsque le taux d'évaporation est augmenté. La mesure par témoin résistif reste donc un bon moyen de mesure de vitesse de condensation ($v \alpha dR/dt$). Donc, lorsque le flux d'atomes arrivant sur la couche augmente, ou bien il n'y a pas de modification sensible des caractéristiques de croissance du dépôt, ou ces modifications n'interviennent pas sur les propriétés électriques du film.

- La variation de résistivité en fonction de l'épaisseur, et l'épaisseur à laquelle une couche devient continue, dépendent du taux d'évaporation initial : plus le taux d'évaporation est élevé, plus l'épaisseur "critique"

augmente, et plus la variation de résistivité avec l'épaisseur est importante. Ce sont bien les premiers germes responsables de la nucléation qui déterminent l'état du dépôt et ses propriétés.

- Des discontinuités périodiques de faible amplitude apparaissent dans la variation de $\rho$ (d). D'autre part, au-dessous de 400 Å cette courbe a une pente très grande. On pourrait penser que les dépôts seraient "lacunaires", mais la microscopie électronique montre qu'à 2 ou 300 Å les couches sont encore bien continues, il est donc assez vraissemblable d'attribuer cette variation à un effet lié à la quantification du mouvement des électrons (cf. chapitre V).

On dispose de peu de données thermodynamiques relatives aux différentes énergies d'activation concernant les mécanismes de condensation du bismuth, et de diffusion des atomes en surface sur des substrats en verre ou de différentes natures. Une telle étude dépassant le cadre que nous nous étions fixé, nous nous sommes limités aux premières constatations qui nous ont permis de voir très grossièrement dans le cas du bismuth que vitesse de condensation et température de substrat intervenaient sur la dimension de grains, et l'épaisseur critique $d_c$. Les données de la littérature (48, 49) indiquent que l'épaisseur critique varierait suivant une loi de la forme :

$$d_c = (A + v_{dép} B) \exp(-E/RT)$$

A et B sont des constantes, $v_{dép}$ vitesse de condensation, R constante des gaz parfaits, E énergie d'éctivation.

## III.4 - EVOLUTION DES DEPOTS

### III.4.1 - Stabilisation

L'évolution des couches sous vide est assez lente comme le montre la figure 17.

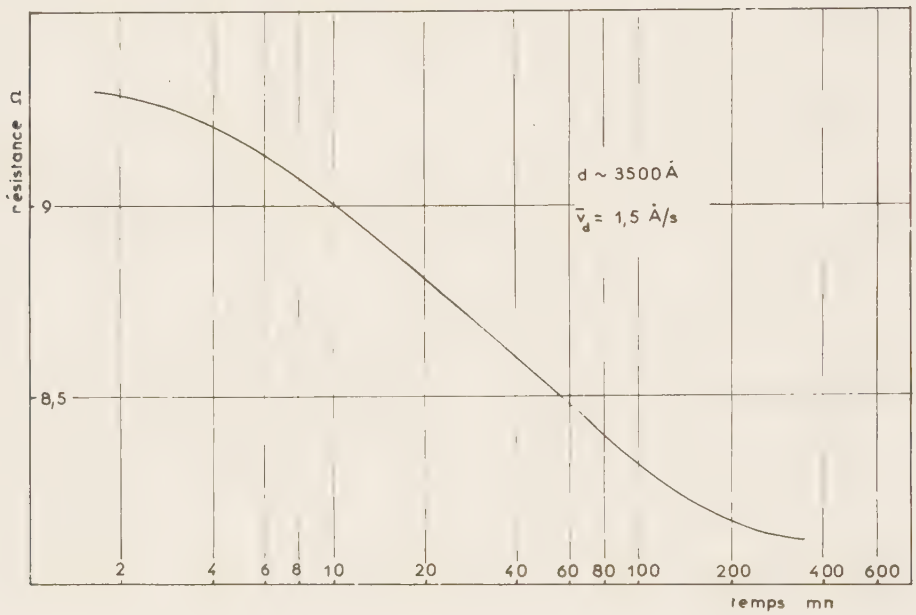



Figure 17 - Evolution sous vide des dépôts.

La résistance des dépôts diminue en fonction du temps, puis se stabilise au bout de plusieurs heures. La variation relative de résistance est de l'ordre de 10 à 15 %, elle correspond à une réorganisation des dépôts, soit dans le sens d'une croissance des cristallites, soit très certainement dans l'élimination progressive d'un certain nombre de défauts cristallins. Il est évident que les conditions de préparation des couches ont une importance prépondérante sur l'évolution. Celle-ci dépend en particulier du nombre de cris-

tallites par unité de surface, de l'épaisseur, etc. Nous pensons par contre, que ces conditions influent peu sur le temps nécessaire à la stabilisation (de même que le temps de traitement thermique sur les modifications cristallines). Nous nous sommes arrangés dans tous les cas pour laisser évoluer les dépôts sous vide avant d'effectuer nos mesures.

Une entrée d'air après stabilisation de la couche n'entraîne pas de modification sensible de sa résistance. L'augmentation observée n'excède pas 0,5 %.

Des mesures d'induction magnétique, à basse température, effectuées à l'aide de sonde à effet Hall, en couches minces de bismuth, nous ont permis de constater une bonne stabilité des constantes de Hall. Ces couches recouvertes d'oxyde étaient soumises à des descentes en température assez brutales, puis remises à température ambiante, et n'ont pas présenté, même après plusieurs mois, de modifications sensibles. Ce fait est en contradiction avec les résultats de SALARDENNE (50), mais les conditions de préparation qu'il utilisait étaient différentes, en particulier la pression résiduelle était plus élevée, la présence de gaz occlus entrainant plus ou moins des effets de chimisorption.

III.1.2 - Recuit

En recuisant des couches minces de bismuth placées entre deux dépôts d'oxyde, HUET (1) a obtenu une meilleure reproductibilité des propriétés.

Dans la méthode qu'il utilise, les couches sont fondues, ce qui conduit à une recristallisation complète. Il est cependant très difficile de contrôler cette recristallisation (elle dépend entre autre des conditions de refroidissement), de même que l'oxydation des dépôts ou la diffusion du bismuth dans l'oxyde. Les travaux de HAPASE et Al (51) ont permis de trouver une énergie d'activation pour l'oxydation de films minces de bismuth de 28 kcal/ mole

(52). Le mécanisme d'oxydation du bismuth interviendrait principalement à partir d'une diffusion du bismuth dans l'oxyde. L'épaisseur de couche oxydée déduite des résultats de (51) est donnée dans le tableau VI.

Tableau VI

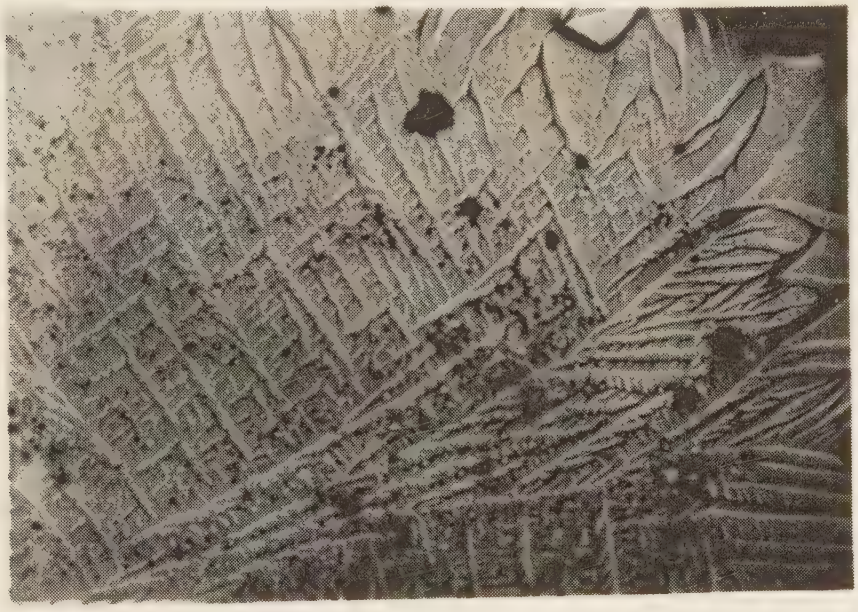
Vitesse d'oxydation du bismuth en fonction de la température

| Température | 175° C | 200° | 225° | 250° |
|---|---|---|---|---|
| d oxydée par seconde | 1,1 Å | 2,8 | 3,6 | 10 |

En se référant à ce tableau, on peut voir que tout traitement thermique risque d'entrainer des modifications d'interface Bi/oxyde de bismuth, donc de "l'épaisseur effective" et des conditions de réflexion des électrons à la surface, si le traitement est fait avec une couche de protection, ou même, une sous couche, ou s'il est fait sous une atmosphère d'oxygène. Ces modifications dépendent à la fois de la température et du temps de traitement.

Ces difficultés interdisent pratiquement d'effectuer une fusion des couches de bismuth. HUET (1) et A. R. CLAWSON (53) ont en effet montré qu'au moment de la fusion le bismuth se rassemblait en gouttelettes, ce qui ne se

produit pas lorsque le dépôt est placé entre deux couches d'oxyde, le bismuth restant alors continu. Néanmoins, la recristallisation dépend du refroidissement, et avec un certain gradient de température, nous avons pu observer comme CLAWSON une croissance dendritique des cristallites (cliché 10).



0.1 mm

Cliché 10 : Croissance dendritique de cristallites
[illegible] recuit.
(épaisseur totale : [illegible])

Pour éviter la diffusion d'oxyde, on a donc effectué les traitements thermiques en atmosphère d'azote sec, et nous avons éliminé les couches de $Bi_2O_3$ en nous contentant de traitements au-dessous du point de fusion du bismuth.

Sur la figure 18, on peut voir l'influence du temps de traitement sur la variation relative de résistance. Le temps est compté à partir du moment ou la couche a atteint la température indiquée. On peut constater que le temps n'intervient que très faiblement. D'autre part, à une température donnée, la résistance diminue, il n'y a donc pas oxydation. La figure 19 montre par contre le rôle déterminant de la température. Les résultats obtenus se comparent à ceux de HUET. A partir de 100° C environ, l'évolution des couches devient nettement irreversible, puis la résistance présente un minimum aux environs de 170°, le coefficient de température devenant alors positif. Ce minimum dépend peu de l'épaisseur des couches. Au refroidissement, ce minimum se retrouve pour une température d'autant plus élevée que l'épaisseur des dépôts est faible.

Enfin, l'amplitude de la variation de résistance est d'autant plus grande que les couches ont une faible épaisseur.

Les phénomènes mis en jeu au cours du traitement thermique peuvent être les suivants :

- diminution des contraintes internes,

- élimination des défauts cristallins et dislocations,

- croissance de grains,

- recristallisation complète (avec modification éventuelle de la texture).

La croissance de grains et la recristallisation complète (dans le cas ou le recuit a été fait jusqu'à la température de fusion) ont été mis en évidence par diffraction. Cette croissance de grains entraine une diminution de la résistivité et du coefficient de température, mais ceux-ci restent fonction de l'épaisseur.

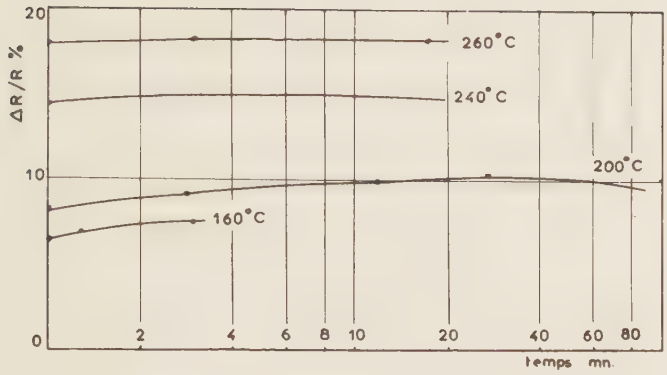



Figure 18 - Influence du temps de traitement thermique sur la variation de résistance.

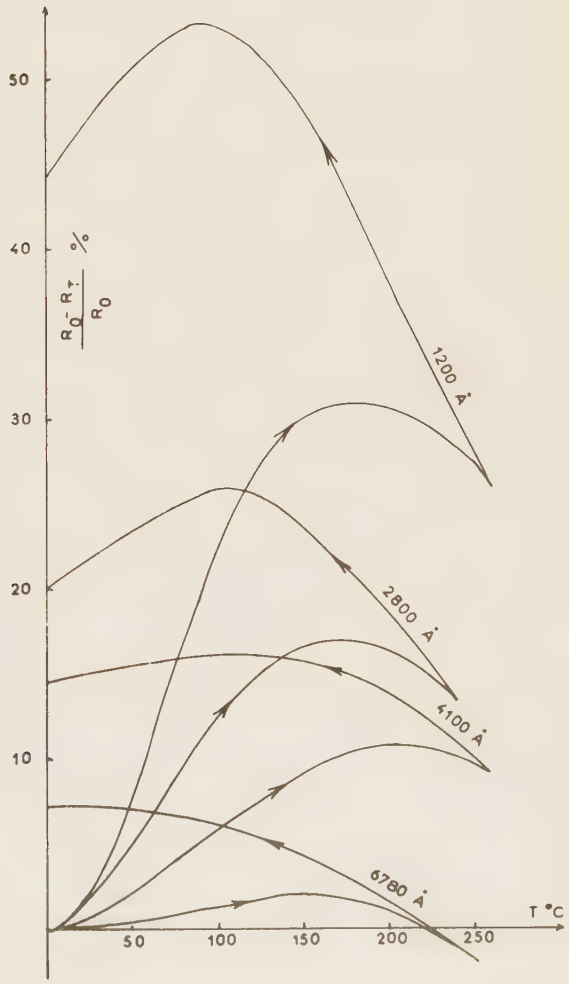
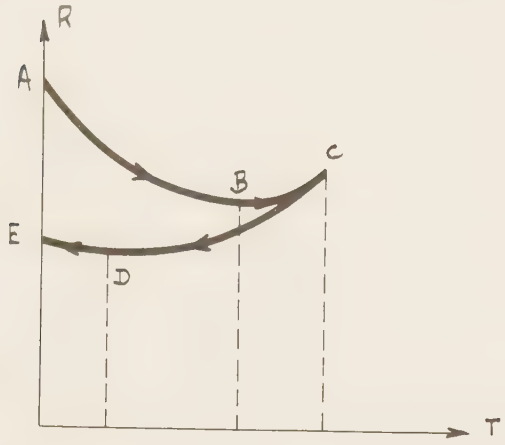



Figure 19 - Variation de la résistance des dépôts en fonction de la température.

En conclusion, il semble que l'on puisse interpréter les courbes de variation de résistivité au cours du recuit essentiellement à partir des variations possibles des mobilités. De A à B, ou de E à D, zones à coefficient de température négatif, l'augmentation de la conductivité est liée à celle du nombre de porteurs. De B à C, ou C à D, c'est la variation de mobilité qui devient prédominante (coefficient de température positif), et d'autant plus, que les grains ont des dimensions importantes, d'où le déplacement du minimum de B à D.



Chapitre IV

# DISPOSITIFS DE MESURES ELECTRIQUES

Les mesures sur les couches ont été faites entre la température ambiante, et la température de l'helium liquide (4,2° K). Nous décrivons dans ce chapitre les montages employés pour les mesures électriques, ainsi que les cryostats, et les diverses méthodes utilisées pour faire varier la température des dépôts.

## IV.1 - GEOMETRIE DES DEPOTS, CONTACTS ELECTRIQUES

La mesure de conductivité et d'effet Hall se fait en utilisant une géométrie classique à trois contacts de tension. Les dimensions des dépôts sont indiquées sur la figure 20. Des résultats expérimentaux (1), et une étude théorique de la répartition des lignes de courant dans un échantillon rectangulaire soumis à une induction magnétique, montrent que, pour mesurer un effet Hall correspondant à un échantillon idéal de dimension infinie, il suffit d'avoir un rapport L/l de la longueur à la largeur $\geqslant$ 5. De même, pour les mesures de magnétorésistance, il faut s'assurer que le champ électrique de Hall ne vient pas perturber l'effet de sorte que l'on est amené à avoir au contraire un rapport L/l aussi faible que possible (54). Nous l'avons pris égal à 1/16, et pour pouvoir conserver malgré tout un $R_o$ suffisamment grand, et des $\Delta R$ plus facilement mesurables, on place en série 6 éléments de couches identiques.

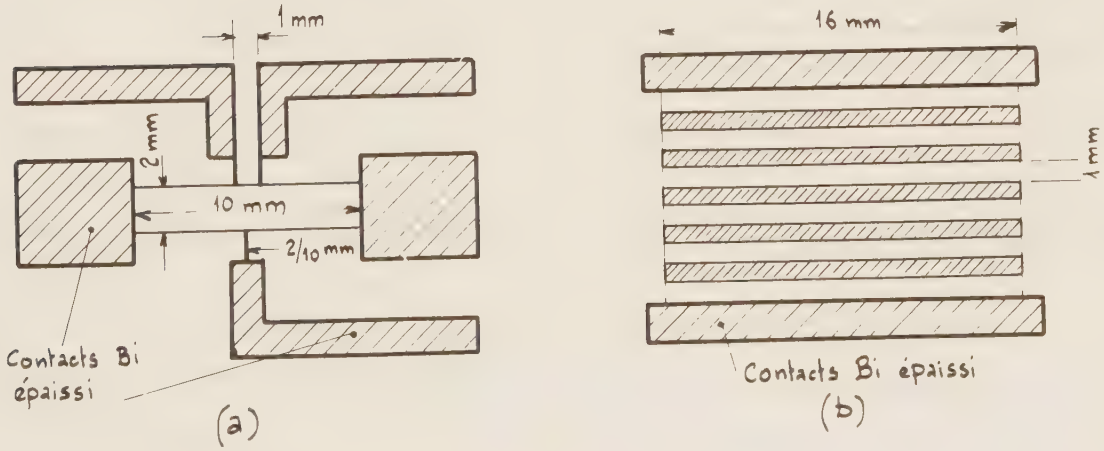



Figure 20 - Géométrie de dépôts utilisés a)effet Hall, b) magnétorésistance

Les contacts sont réalisés en donnant une surépaisseur de bismuth par métallisation. Cette technique permet de s'affranchir de la plupart des effets thermoélectriques importants dans le bismuth, ou des phénomènes dus à la diffusion qui se produiraient si l'on effectuait un dépôt de matériau plus conducteur (Ag, Au ou Al). Les sorties de fils d'amenée de courant ou de mesure sont faites par pression de petites lamelles en cuivre beryllium qui conservent une élasticité suffisante à basse température. Nous préférons cette méthode à une méthode par soudure directe des fils sur la couche, qui s'effectue très bien à l'aide d'une soudure à base de bismuth et d'indium, mais qui risque de provoquer des diffusions dans la couche.

## IV.2 - MESURES ELECTRIQUES

Pour comparer directement conductivité et effet Hall, nous effectuons ces deux mesures sur une même couche. Le schéma de mesure utilisé est représenté sur la figure 21. Un commutateur permet d'isoler les contacts de tension $s_1$ et $s_2$ de la résistance d'équilibrage de la tension de Hall. Les mesures sont faites en courant continu. Un inverseur de courant permet de prendre la moyenne des mesures correspondant aux deux sens de passage du courant. Les mesures de tension sont effectuées à l'aide d'un nanovoltmètre Keithley.

Des essais nous ont montré que la puissance maximale dissipable dans une couche de bismuth déposée sur une lame de verre était de l'ordre de 5 mW à 300°K. Les mesures ont toujours été faites largement en deçà de cette limite.

Les mesures de magnétorésistance ont été faites en utilisant une méthode d'opposition, les courants d'alimentation étant fournis par des piles, de façon à avoir une bonne stabilité.

La mesure des inductions magnétiques, et l'étalonnage des aimants utilisés ont été faits à l'aide de sonde de Hall en couches de bismuth préa-

lablement étalonnée par une sonde à résonance paramagnétique électronique, soit à la température ambiante, soit à 77 ou 4,2° K.

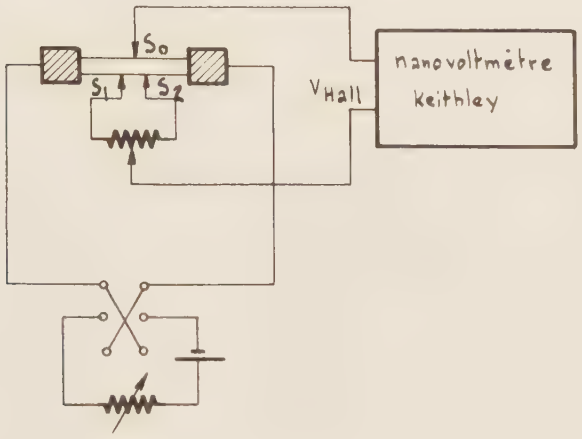



Figure 21 - Schéma du montage de mesures

## IV.3 - DISPOSITIFS DE MESURE AUX BASSES TEMPERATURES

Les mesures en fonction de la température ont été faites dans deux dispositifs couvrant la gamme de 4,2°K (et en-dessous) à 300° K.

### IV.3.1 - Installation cryogénique pour les très basses températures

Nous utilisons l'helium liquide comme fluide cryogénique. On peut descendre aux environs de 1,2° K par pompage sur l'helium liquide et régulation de la tension de vapeur à l'aide d'un manostat. Ce manostat permet une régulation de pression entre 0,5 et 800 mm de mercure. La lecture de pression donne directement la mesure de température du bain cryogénique. Dans

ce cas, l'échantillon est directement plongé dans l'helium liquide. Les mesures au-dessous de 4,2°K présentent en fait assez peu d'intérêt puisque, dans cette gamme de température $d\sigma/dT$ et $dR_H/dT$ sont voisins de zéro (cf. chapitre V, VI).L'essentiel des mesures a donc été fait à 4,2°K et au-dessus.

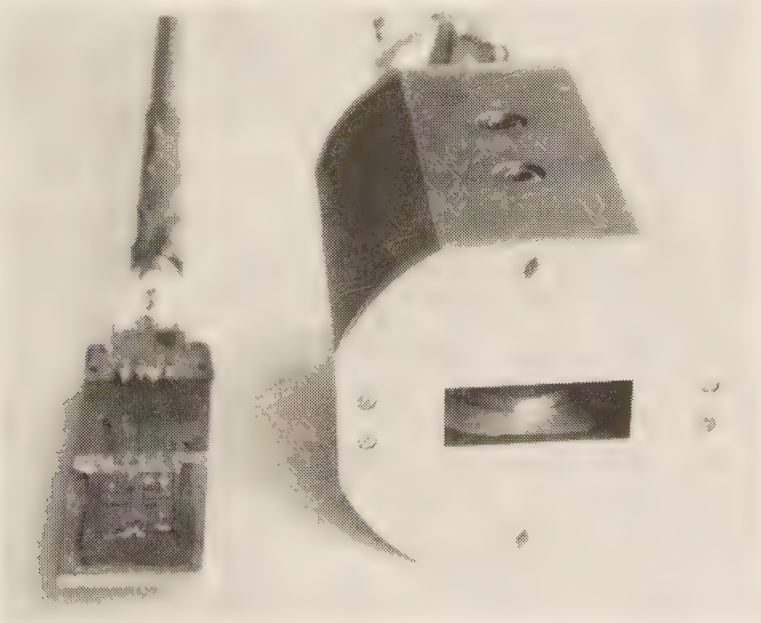
3.1.1. - Cryostat

Les températures supérieures à 4,2°K sont obtenues en isolant thermiquement l'échantillon et son support du bain cryogénique. Cette méthode très classique (55) consiste à placer dans un cryostat normal contenant l'helium liquide, un antidewar comportant une double paroi, ou paroi d'échange, dans laquelle on peut faire varier la pression d'helium gazeux (figure 22).

Par pompage sur cette double paroi, on isole complètement l'enceinte intérieure de "l'antidewar" de l'helium liquide. En régime moléculaire, la conductibilité thermique d'un gaz devient proportionnelle à sa pression (40). En introduisant de l'helium gazeux, on peut donc faire varier les échanges thermiques entre l'enceinte intérieure et le bain réfrigérant. La pression dans l'enceinte intérieure de l'antidewar est fixée aux environs de 10 torr. L'apport de puissance frigorifique se fait en augmentant la pression dans la paroi d'échange, l'apport de puissance calorifique, en augmentant la puissance consommée dans une chaufferette entourant l'échantillon. L'équilibre thermique à une température T est atteint pour une égalité des puissances frigorifiques et calorifiques, compte tenu des pertes diverses par conduction, ou par rayonnement. Pour éviter d'avoir une consommation prohibitive d'helium liquide, on est amené à diminuer la pression dans la paroi d'échange. La régulation de température devient dans ce cas difficile pour des températures supérieures à 50°K. Les mesures pour chaque température étant assez rapides, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer une stabilisation précise, la régulation étant uniquement manuelle.

3.1.2 - Production des inductions magnétiques

Nous avons utilisé des bobinages supraconducteurs. Pour les essais à température variable, l'antidewar est placé dans le noyau d'un solénoïde supraconducteur. Celui-ci fournit un champ de l'ordre de 1 Tesla avec une zone homogène à $10^{-3}$ de quelques centimètres. Pour les mesures à 4,2°K nous avons également réalisé un électroaiment supraconducteur à noyau de fer, permettant d'obtenir un champ maximum de 3 Tesla dans un entrefer de 4 mm (cliché 12).



Cliché 12 : électroaimant supraconducteur.

3.1.3 - Porte échantillons

Le porte échantillon utilisé dans l'antidewar est constitué d'un bloc de cuivre soutenu par trois tiges en acier inoxydable. Ce bloc de cuivre comporte les prises de contacts pour l'échantillon, une résistance de carbone étalonnée ainsi qu'un couple thermoélectrique en cuivre constantan pour la mesure des températures (figure 23). Une résistance chauffante de quelques watts

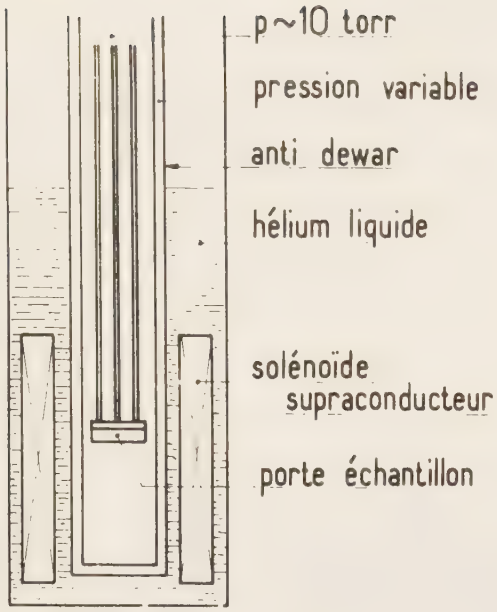



Figure 22 - Cryostat pour les mesures aux basses températures

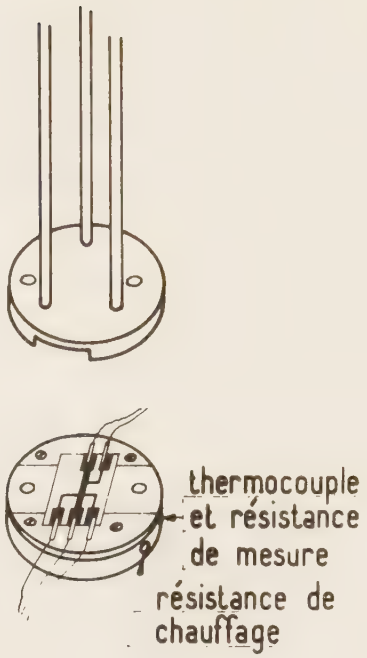



Figure 23 - porte échantillons

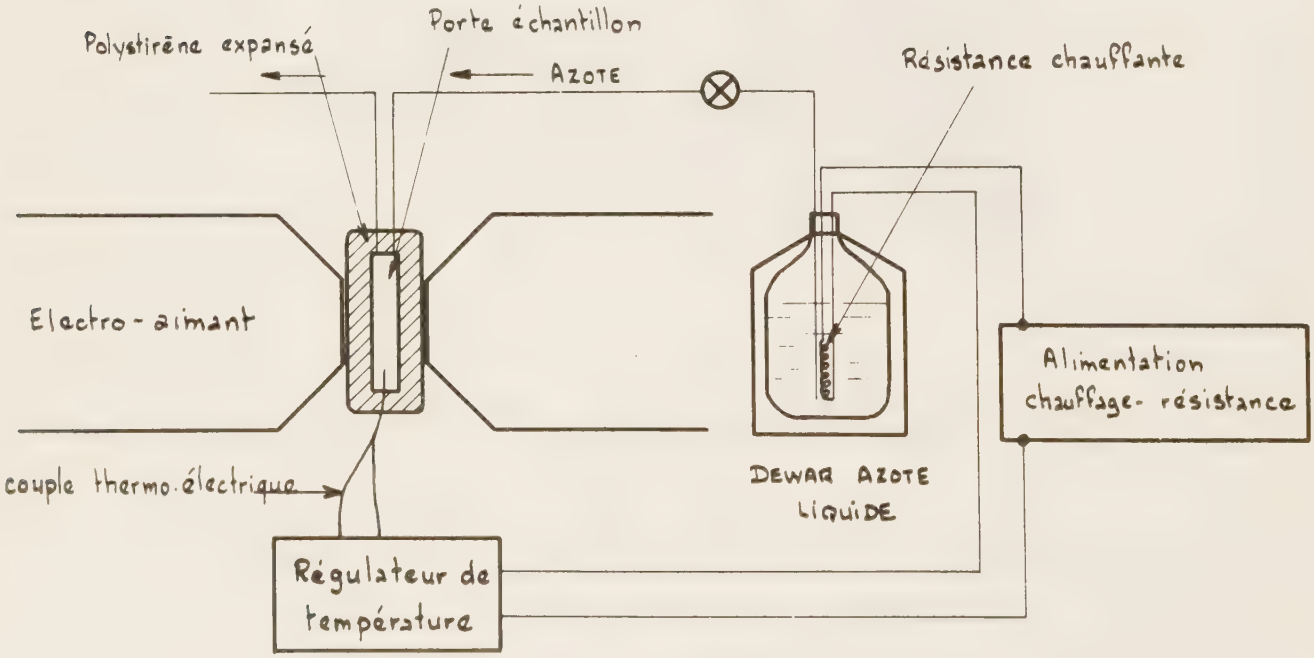



Figure 24 - Dispositif utilisé pour les mesures entre 77 et 300° K

est également disposée dans ce bloc de cuivre. Elle est destinée à assurer la montée en température de l'échantillon.

IV.3.2 - Dispositif pour les températures supérieures à 77°K

La variation de température de l'échantillon est obtenue dans ce second dispositif par une circulation d'azote liquide ou gazeux.

La figure 24 montre un schéma du dispositif. L'échantillon est disposé sur un bloc de cuivre, dans lequel est noyé un serpentin où circule l'azote. En modifiant le débit d'azote, et compte tenu des pertes thermiques, on peut faire varier la température de l'échantillon.

La stabilisation en température dépend de l'inertie du bloc de cuivre, et de l'importance relative des pertes thermiques, mais ici encore, nous n'avons pas cherché à obtenir une stabilisation de longue durée.

La régulation peut être effectuée en utilisant le couple comme élément sensible, et un régulateur électronique pour commander l'évaporation de l'azote liquide, donc le débit de fluide par l'intermédiaire d'une résistance chauffante.

L'ensemble du montage, comprenant l'échantillon et le serpentin de refroidissement, est placé dans l'entrefer d'un électroaimant. L'isolement thermique est simplement assuré par un isolant solide (polystirène expansé). Il n'est pas en effet nécessaire d'avoir un isolement excellent puisque l'on réalise l'équilibre thermique entre la source froide et les calories venant de l'extérieur.

Chapitre V

# EFFETS LIES A LA QUANTIFICATION DU MOUVEMENT TRANSVERSE DES ELECTRONS DANS LES FILMS MINCES DE BISMUTH

L'une des caractéristiques importantes des semimétaux réside dans le fait que les masses effectives des électrons sont beaucoup plus faibles que celles d'autres matériaux (cf. chapitre I.2.3.2.). Il en résulte que la longueur d'onde de De Broglie associée au mouvement de ces électrons est relativement grande :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{m^* v_f} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m^* E_f}}$$

est typiquement de l'ordre de plusieurs centaines d'angstroem. Elle peut donc être comparable à l'épaisseur d d'un film mince, et, comme dans le cas d'un interféromètre de Fabry Perot pour des ondes lumineuses, on peut observer une quantification en valeurs discrètes, fonctions de l'épaisseur, de l'énergie transverse des électrons (quantum size effect). Nous exposerons dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus quant à l'observation de ce phénomène.

## V.1 - CONDITIONS D'OBSERVATION DES EFFETS LIES A LA QUANTIFICATION

Nous assimilerons la couche à un puits de potentiel unidimensionnel de profondeur infinie (cf. annexe 1).

### V.1.1 - Densité électronique

Soit une couche d'épaisseur d dans la direction z et de dimension infinie dans les directions x et y.

Si on suppose que les faces du film constituent des barrières infranchissables pour les électrons, le mouvement dans la direction z est décrit par une onde stationnaire dont les noeuds sont à la surface, et dont la longueur d'onde est :

$2d/n$ n entier = 1, 2, 3, etc.... de sorte que l'énergie transverse peut s'écrire :

$$E_z = p_z^2/2m = \left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda}\right)^2 \times \frac{1}{2m^*_\perp} = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2m^*_\perp d^2} \qquad (22)$$

L'énergie longitudinale n'est pas quantifiée :

$$E_{x,y} = p^2_{x,y}/2m^*_{//}$$

En considérant une relation de dispersion quadratique et isotrope, on peut écrire comme SANDOMIRSKII (56) :

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*_\perp d^2} n^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*_{//}} (k_x^2 + k_y^2) \qquad (23)$$

Les états électroniques se répartissent alors en couches successives caractérisées par un moment transverse $\frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*d^2}\,n^2$ ; tout se passe comme si la bande de conduction se résolvait en sous bandes dont chacune correspond à un nombre quantique n donné.

Le premier état sera seul peuplé si la densité électronique est suffisamment faible. On peut montrer que (57) :

$$n \leqslant \frac{6\pi}{d^3}$$

D'autre part, la séparation entre les sous bandes ne sera visible que si la température est suffisamment basse : kT inférieur à la distance entre sous bandes.

$$kT < \frac{2\pi^2h^2}{m^*\,d^2}$$

TAVGER, DEMIKHOVSKII (58) et SANDOMIRSKII (56) ont montre dans ces conditions que la concentration électronique dans la bande de conduction est de la forme :

$$\eta\,(T) = \frac{1}{d}\,\frac{m^*kT}{\pi\,\hbar^2}\sum_{n=1}^{\infty} \text{Log}\left[1 + \exp\left(\frac{E_f - \epsilon n^2}{kT}\right)\right] \qquad (24)$$

Dans cette expression, $E_f$ est l'énergie de Fermi comptée à partir du bas de la bande de conduction, $\epsilon$ l'énergie transverse correspondant au premier niveau ($\epsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_\perp^* d^2}$), n nombre entier.

On peut définir une épaisseur $d_o = \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2m_\perp^* E_f}}$ au-dessous de la-

quelle le bismuth serait semi-conducteur, la première sous bande occupée étant au-dessus du niveau de Fermi. Le calcul de n (T) pour d > $d_o$ montre que cette fonction est périodique, des transitions existant pour toutes valeurs de d multiples de $d_o$.

V.1.2 - Temps de relaxation

Dans l'annexe 2, nous avons repris l'essentiel des calculs qui ont été faits (59) sur les mécanismes de relaxation intervenant dans les couches pour lesquelles il existe une quantification du moment transverse. Pratiquement, on peut faire ressortir les points suivants :

- diffusion par les phonons :

au-dessous d'une certaine température selon IOGANSEN (60), la diffusion par les phonons est négligeable lorsque $T < T_o = 2\pi\hbar v_1/kd$, $v_1$ vitesse du son longitudinale. Si $T > T_o$, le temps de relaxation est proportionnel à l'épaisseur de couche.

- diffusion par des impuretés :

SANDOMIRSKII (56) et OGRIN (61) montre que le temps de relaxation est encore une fonction de l'épaisseur, mais $\tau$ dépend de l'énergie des électrons. Il varie donc également d'une façon périodique.

V.1.3 - Conditions aux surfaces

Pour que la quantification des niveaux d'énergie puisse être mise en évidence, il faut que la réflexion des électrons sur les surfaces du film soit de nature spéculaire. Dans le cas du bismuth massif, cela semble vérifié (cf. chapitre I.4.2.). De plus, comme l'indique IOGANSEN (60) dans une couche où les niveaux sont quantifiés, la diffusivité est faible, elle dépend du rap-

port de la hauteur $\Delta h$ de la rugosité à la longueur d'onde $\lambda$ et décroît lorsque le rapport $\Delta x/\Delta h$ de la longueur de déformation à la hauteur augmente, la diffusion aux petits angles étant interdite du fait de la quantification.

Enfin, comme nous l'avons montré dans une publication (62), l'élargissement des pics de densité d'état dus à l'existence d'un coefficient de diffusivité ne masquera pas la quantification tant que $p \geqslant 0,7$. (p coefficient lié à la diffusivité : pour p = 0 réflexion totalement diffuse).

Le temps de relaxation $\tau$ dû aux collisions en volume doit être supérieur au temps de transit des électrons d'une face à l'autre

$$T_n = \frac{h \times 2m^*d^2}{4\pi^2\hbar^2} = \frac{2m^*d^2}{h}$$

Ceci est apparemment réalisé dans le bismuth. Dans le matériau massif, les temps de relaxation sont de l'ordre de $10^{-10}$ secondes, le temps de transit $T_n$ calculé pour une masse effective de $10^{-2}$ et une épaisseur de 1000 Å est de l'ordre de $10^{-13}$ secondes. Dans le cas d'un film mince, la nature des collisions à la surface des joints de grains peut donner des temps de relaxation un peu plus courts, mais si l'on admet que la dimension des grains est au moins égale à l'épaisseur de la couche, $\tau$ restera supérieur à $T_n$.

## V.2 - EXISTENCE D'UNE TRANSITION A L'ETAT SEMI-CONDUCTEUR

Soit $E_f^n$ et $E_f^p$ les niveaux de Fermi dans le matériau massif pour les électrons et les trous comptés à partir des extremum de bandes. Le recouvrement de bandes se fait sur une échelle d'énergie $\Delta$ telle que :

$$\Delta = E_f^n + E_f^p$$

L'existence d'une quantification des niveaux d'énergie en fonction de l'épaisseur des couches entraîne un déplacement des niveaux de Fermi de

quantités de $\varepsilon_n$ et $\varepsilon_p$ ( $= \pi^2\hbar^2/2m^*d^2$) de sorte que l'on peut considérer que le schéma de bandes du bismuth massif se modifie comme indiqué sur la figure (page suivante).

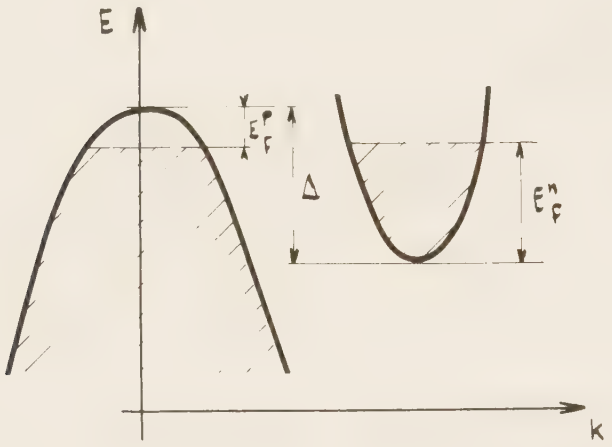



Schéma de bandes pour le bismuth massif

Le recouvrement des bandes ne se fait plus que sur une échelle d'énergie : $\Delta' = \Delta - (\varepsilon_n + \varepsilon_p)$.

Pour : $\varepsilon_n + \varepsilon_p = \Delta$, le recouvrement n'existe plus. Cela se produit pour une épaisseur :

$$d_o = \pi\hbar\sqrt{\frac{m_n^{-1} + m_p^{-1}}{2\Delta}}$$

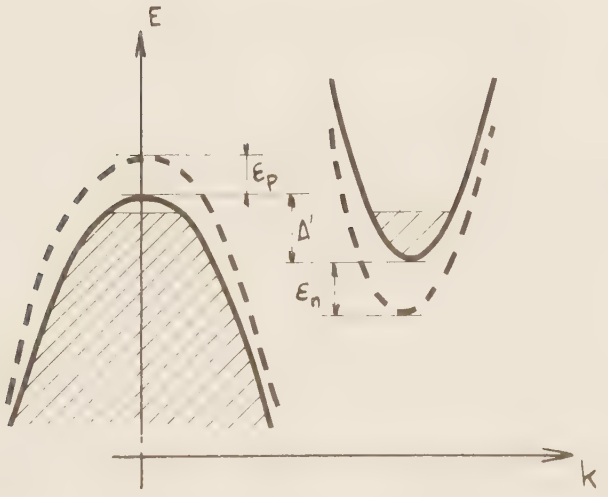
et du fait des valeurs relatives des masses effectives des électrons et des trous :

$$d_o \sim \frac{\pi\hbar}{\sqrt{2m_n E_f^n}}$$

Suivant les valeurs données chapitre I, on trouve : $d_o \sim 400\text{Å}$

Si $d < d_o$, il apparaitrait donc une bande interdite de largeur :

$$\varepsilon_g = \Delta \left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right) \qquad (25)$$




Modification du schéma de bandes du fait de la quantification

Il n'est pas certain que l'on puisse assimiler cet état à un état semi-conducteur. Ce fait est en particulier controversé par LUTSKII (63). Compte tenu de la relation (24), en considérant un seul niveau pour les electrons et les trous, on obtient une concentration électronique égale à :

$$\eta_{(d < d_o)} = 2 (m_n m_p)^{1/2} \frac{kT}{\pi\hbar^2 d} \exp^{-\varepsilon g/2kT} \qquad (26)$$

Si on suppose que le temps de relaxation des électrons est proportionnel à l'épaisseur (cf. 1,2) et indépendant de l'énergie, la conductivité variera donc en fonction de l'épaisseur suivant une loi de la forme :

$$\sigma = cte \times \exp^{-\varepsilon g/2kT} = cte \times \exp - \Delta \left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right) \qquad (27)$$

Au contraire, pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à $d_o$, le calcul montre, en supposant que le niveau de Fermi est très proche du sommet de la bande de valence (cela entraine $d < 1,5\ d_o$ à 300° K pour qu'il n'y ait qu'un seul niveau à moins de kT du sommet de la bande) que :

$$\eta(d > d_o) = \frac{m_n kT}{\pi \hbar^2 d} \text{Log}\left[1 + \exp \frac{E_f}{kT}\left(1 - \frac{d_o^2}{d^2}\right)\right]$$

$$\sim \frac{\pi}{2dd_o^2}\left(1 - \frac{d_o^2}{d^2}\right)$$

de sorte que : $$\sigma = \text{cte} \times \left(1 - \frac{d_o^2}{d^2}\right) \qquad (28)$$

Nous avons pu mettre en évidence ces variations différentes de la conductivité avec l'épaisseur autour de 400 Å de trois manières :

V.2.1 - Mesures de conductivité au cours d'évaporation

La méthode utilisée a été décrite au chapitre III,3. La figure 16 montre un exemple de courbes obtenues. Dans les domaines d'épaisseurs voisines de 400 Å (région 1 et 2 de la figure), nous avons essayé d'interpréter les variations de $\sigma$ (d) (figure 25).

On peut remarquer d'une part qu'il existe bien une transition dans la courbe de variation, et d'autre part, on peut essayer de vérifier les relations 27 et 28. Dans le premier domaine ($d < 400$ Å) la correspondance avec la loi en exp $k/d^2$ est assez bien vérifiée. Cependant, pour les très faibles épaisseurs, un écart avec cette loi peut s'expliquer par le fait que la continuité électrique n'est pas atteinte, les mécanismes de conduction sont différents, et d'autres effets peuvent se superposer. Dans le second domaine, la variation de con-

ductivité avec l'épaisseur suivant la relation 28 est bien suivie.

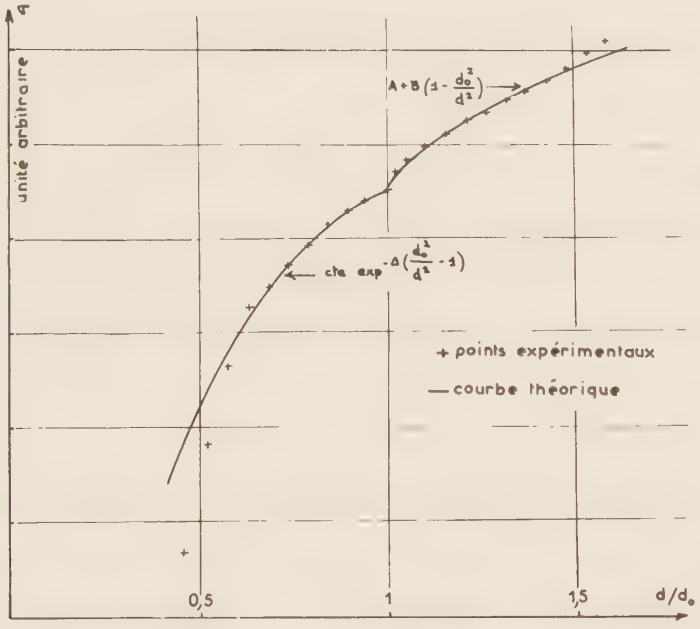



Figure 25 - Conductivité à 300°K en fonction de $\frac{d}{d_0}$ autour de d = 400 A

V.2.2. Mesures de conductivité sur des couches d'épaisseurs échelonnées

Nous avons effectué des dépôts de bismuth sur des séries de 10 lames placées à différentes distances du creuset, de façon à ce que leur écart d'épaisseur soit environ d'une trentaine d'angstroem. La relation épaisseur - distance étant établie par des mesures interférométriques classiques sur des séries de couches épaisses. Les conductivités $\sigma$ (d) ont été mesurées à différentes températures sur ces séries de couches, et leurs valeurs normalisées à celles d'une couche d'épaisseur 10 000 $\mathring{A}$ = $\sigma_{oo}$ (figure 26).

On peut remarquer qu'à 77° et 4,2° K, les valeurs de conductivité oscillent autour d'une valeur moyenne pratiquement indépendante de

l'épaisseur. A 300° K par contre, les oscillations ont une amplitude plus faible ($kT > \varepsilon$) et de plus, on observe une croissance de la conductivité avec l'épaisseur des dépôts.

V.2.3 - Mesures de conductivité au cours d'un amincissement par attaque chimique

La mise en évidence d'une transition éventuelle vers un état semiconducteur, suivant la méthode indiquée au paragraphe précédent, est difficile, d'une part à cause des difficultés d'échelonnement des épaisseurs avec un pas de quelques dizaines d'angstroem dans un domaine d'épaisseur inférieur à 400 $\mathring{A}$, et d'autre par, parce que l'on peut mettre en doute la nature continue de couches très minces.

Nous avons tourné cette difficulté par l'emploi d'une attaque chimique superficielle (par des vapeurs nitreuses diluées dans l'air) de couches plus épaisses ayant donc une structure plus régulière. La figure 27 donne la courbe d'attaque d'une couche d'épaisseur initiale $d_i$ = 1 280 $\mathring{A}$. La surface de bismuth soumise à l'attaque est faible devant la section du jet de gaz. La résistance des couches est enregistrée en fonction du temps, la vitesse d'attaque se déduit de la région I (cf. figure) par comparaison de $R(t)/R\ (t = 0)$ aux valeurs de $R(d)/R(di) = d_i\ \sigma\ (d_i)/d\ (\sigma\ (d))$ déduites des mesures de $\sigma\ (d)$ à 300° K.

La figure 27b montre que cette vitesse se stabilise à une valeur constante v. Les épaisseurs $d = d_i - vt$ sont reportées sur la figure 27a, ainsi que la valeur R(t) déduite de $\sigma\ (d_i - vt)$ dans les régions II et III (courbe pointillée).

Le raccordement de ces deux courbes justifie (sauf compensation improbable) les hypothèses : v constante dans les régions II et III et attaque uniforme sur toute la surface de la couche.

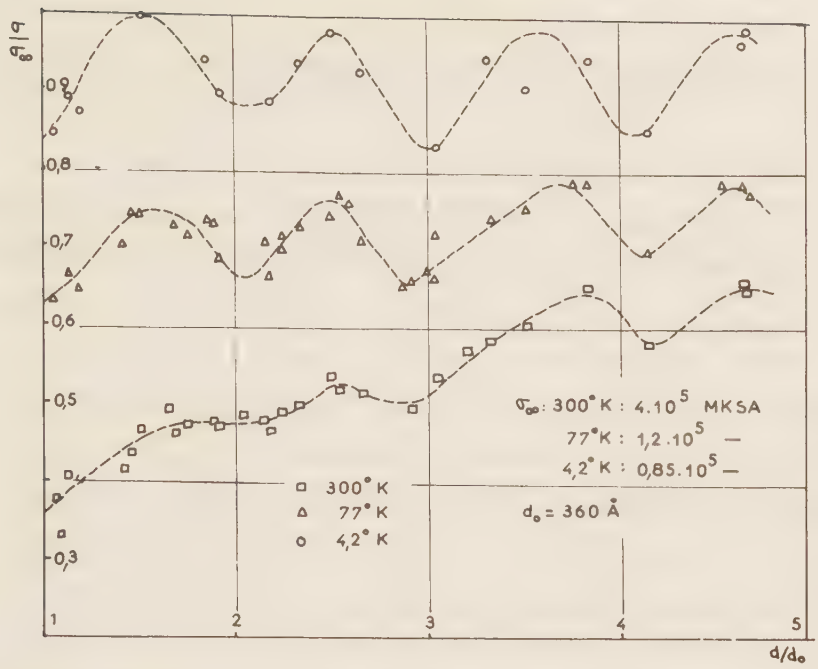



Figure 26 - Variation de conductivité en fonction de l'épaisseur

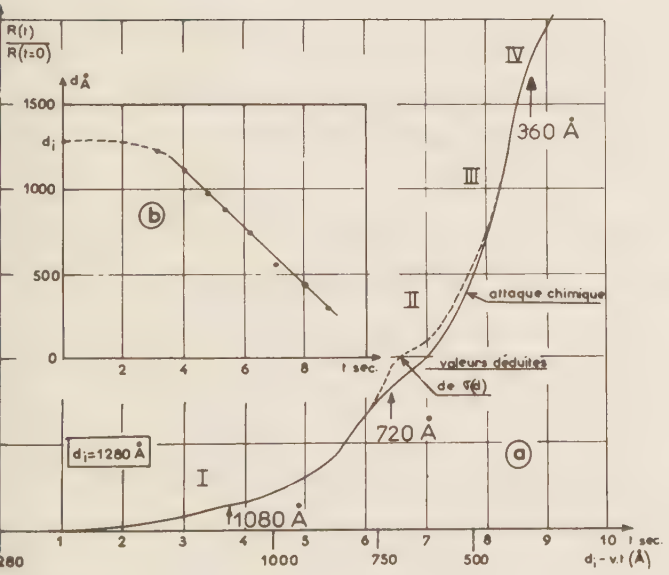



Figure 27 - Variation de résistance en cours d'attaque chimique
a - résistance en fonction du temps
b - épaisseur en fonction du temps

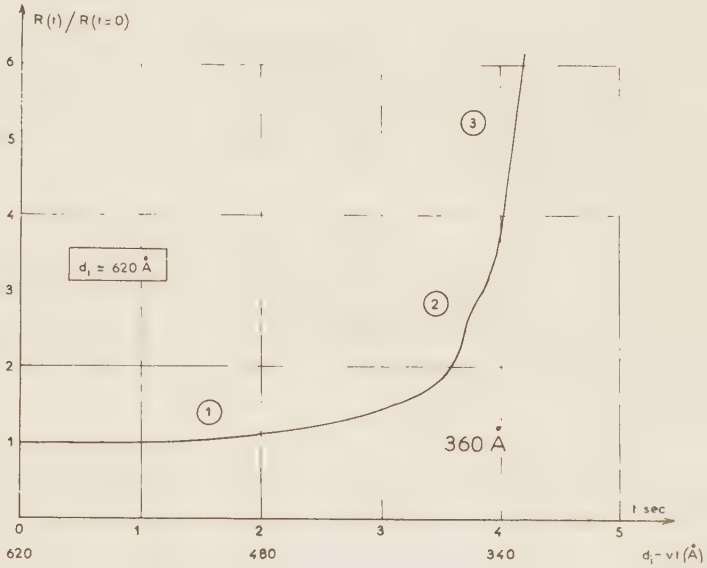



Figure 28 - Attaque d'une couche de 620 Å

La figure 28 représente l'attaque d'une couche plus mince ($d_i = 620$ Å).

D'après la figure 26, on a approximativement $\sigma(d) = \sigma(d_i)\, d/d_i$ pour $d_o < d < d_i$. Cela se vérifie : la courbe $R(t = o)/R(t)$ en fonction du temps donne une droite dans la région 1. On en déduit une vitesse d'attaque $v_1$.

La courbe Log $R(t)/R(t = o)$ en fonction du temps donne une droite dans la région 3. Pour $d \leqslant d_o$, on a donc : Log $[R(d)/R(d_o)] \sim$ cte $(d_o - d)$ en accord avec les formules théoriques. La vitesse d'attaque $v_3$, que l'on déduit de ces formules, concorde à 10 % près avec $v_1$, ce qui confirme l'hypothèse d'une vitesse constante et la validité des calculs.

L'ensemble de ces essais semble donc bien mettre en évidence l'existence d'une quantification dans les couches minces dont les effets sont encore sensibles à 300° K, ainsi que le passage à un état semi-conducteur.

On pourrait penser avoir accès à la bande interdite dans l'état semi-conducteur par des mesures de résistivité en fonction de la température sur des couches inférieures à 400 Å, mais comme nous l'avons déjà fait remarquer, une incertitude demeure sur l'état cristallin de ces dépôts très minces.

D'autre part, la variation de résistivité qu'entrainerait l'excitation des porteurs de la bande de valence à la bande de conduction pour une couche de 300 Å par exemple, ne donnerait pas un rapport $\rho_{4,2}/\rho_{300}$ supérieur à 1,04.

La variation exponentielle de la conductivité est donc pratiquement négligeable devant la variation du terme en kT de la relation (26), et les variations éventuelles de mobilités avec la température.

## V.3 - PROPRIETES DES COUCHES DONT LES ETATS ELECTRONIQUES SONT QUANTIFIES

Nous étudierons particulièrement dans ce paragraphe les couches dont l'épaisseur est inférieure à 2 000 Å, pour lesquelles on peut penser que la quantification des niveaux peut modifier les propriétés de transport.

Nous négligerons cependant l'effet Hall, car comme nous le verrons au chapitre suivant, la très forte anisotropie des mobilités dans le bismuth ne permet pas de séparer nettement dans un dépôt qui, bien que texturé, n'est pas monocristallin, des effets dus à la texture, et les effets dus à l'épaisseur des couches. Un article récent de GOL'DFARB et TAVGER (64) indique néanmoins que, si l'on tient compte de l'anisotropie des mobilités, on peut expliquer les oscillations de la constante de Hall observées par certains auteurs, ainsi que le changement de signe de cette constante.

Les figures 29 et 30 montrent respectivement les variations de conductivité en fonction de l'épaisseur et en fonction de la température.

La courbe moyenne que l'on peut tracer à 300° K montre que la conductivité augmente avec l'épaisseur des couches lorsque celle-ci est inférieure à 3 000 Å. A basse température, par contre, cette variation est beaucoup moins sensible.

La différence entre couches minces et couches épaisses apparait encore sur la variation en fonction de la température, le coefficient de température qui reste toujours négatif diminuant avec l'épaisseur des dépôts.

Quelle que soit la variation de mobilité en fonction de la température (il parait improbable que la mobilité augmente avec la température), il semble donc que ce soit essentiellement le nombre de porteurs qui soit responsable de la variation de la conductivité. Pour connaître ce nombre, il faut déterminer la position du niveau de Fermi pour les électrons.

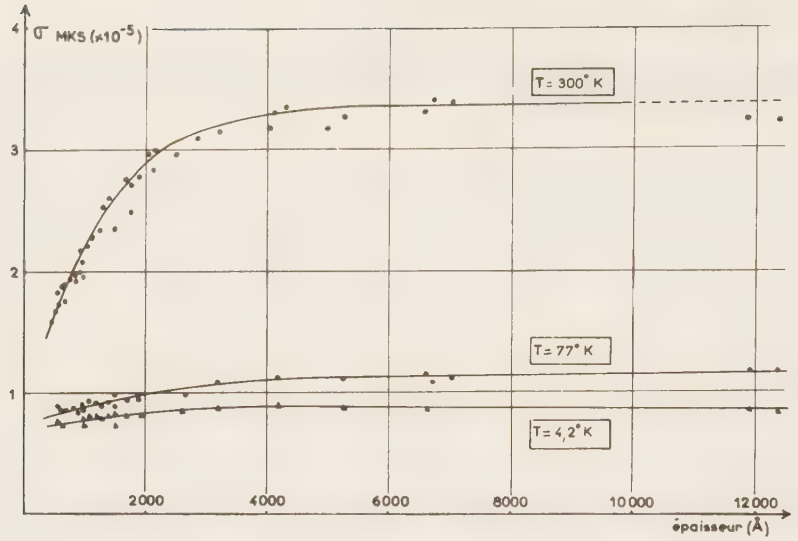



Figure 29 - Variation de la conductivité en fonction de l'épaisseur

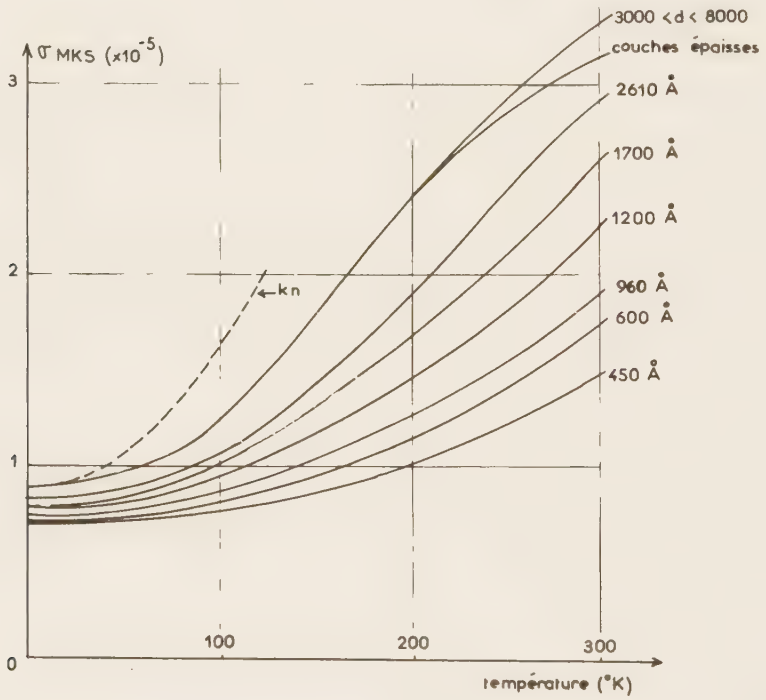



Figure 30 - Variation de la conductivité en fonction de la température

Comme l'indique OGRIN (61), en supposant que la quantification n'intervient pas sur le nombre des trous ($m_p^* \sim m_o$), on peut connaitre $E_f$ en écrivant la relation de neutralité électrique : n = p. n est connu par la relation (24) et p se déduit de la relation classique :

$$p = 4\pi\, m_p^{*3/2} \left(\frac{2kT}{h^2}\right)^{3/2} F_{1/2}\left[(\Delta - E_f)/kT\right] \qquad (29)$$

$m_p = m_{p_1}^{2/3}\, m_{p_2}^{1/3}$ $\Delta$ = énergie de recouvrement des bandes

$F_{1/2}$ intégrale de Fermi Dirac

Nous avons fait le calcul de n en utilisant ces relations pour différentes épaisseurs de couches (65) (cf également 64). La figure 31 montre cette variation de n à différentes températures. Pour les températures les plus basses, les variations observées de conductivité sont en assez bon accord avec les variations calculées du nombre d'électrons.

On peut donc supposer que les mobilités varient peu avec l'épaisseur. Par contre, à plus haute température, l'interaction électrons phonons devient sensible, et dans un film mince, cette interaction est modifiée (58), la mobilité devient une fonction croissante de l'épaisseur.

Nous avons essayé de mettre en évidence cette variation de mobilité en considérant le nombre de porteurs calculé (figure 32). A partir d'une certaine température, on remarque bien une augmentation de la mobilité en fonction de l'épaisseur des dépôts. Néanmoins, une certaine imprécision demeure quant à la détermination exacte de la loi de variation de la mobilité, car le calcul de n aux températures moyennes et élevées n'est qu'une approximation lorsque kT n'est plus négligeable devant l'énergie de Fermi E et la bande d'énergie interdite $E_G$ qui sépare la bande de conduction de la bande des trous légers.

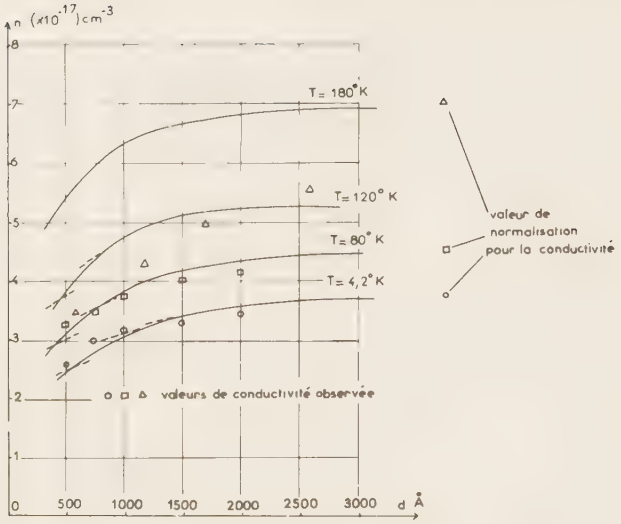



Figure 31 - Variation de la densité de porteurs en fonction de la température

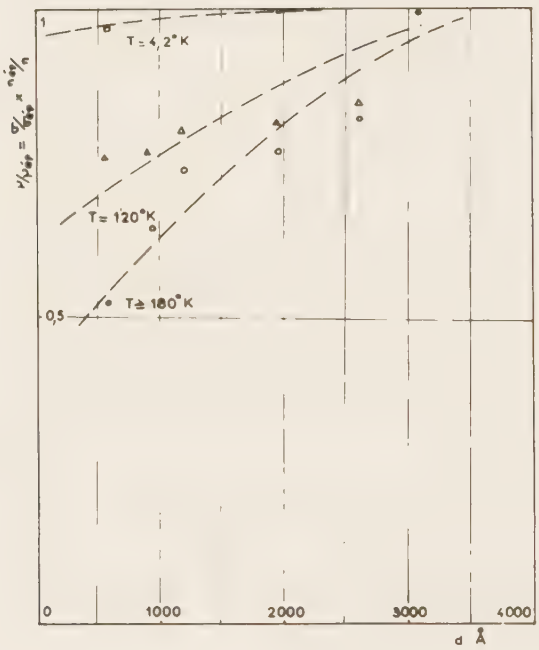



Figure 32 - Variation de la mobilité en fonction de l'épaisseur

Il faudrait tenir compte de l'excitation possible des porteurs dans les autres bandes et de la forme exacte de ces bandes.

Les mesures en champ magnétique, soit de la magnétorésistance, soit de l'effet Hall, sont difficiles à interpréter, étant donné le manque de renseignements que l'on a sur les mécanismes de relaxation dans la couche mince. On peut s'attendre cependant à deux manifestations de la quantification : l'une due à l'épaisseur du film, l'autre à l'existencede niveaux de Landau lorsque la condition $\omega_c \tau \gg 1$ est remplie, $\omega_c$ pulsation cyclotron.

OGRIN et Al (65) ont observé sur des films de bismuth préparés par pulvérisation cathodique, des oscillations de $\Delta\rho/\rho$ et $R_H$ en fonction de l'épaisseur. Il est évident qu'une telle étude doit être faite sur un matériau pratiquement monocristallin. D'autre part, ERUKHIMOV et TAVGER (66) ont montré par le calcul que l'on devait pouvoir observer des oscillations de la conductivité en fonction du champ (du type Shubnikov) pour des intensités de ce dernier plus faibles que dans le cas d'un matériau massif. Nous avons tenté quelques essais pour mettre en évidence ces oscillations sur des couches voisines de 600 Å en mesurant le $\partial\rho/\partial H$ d'un échantillon placé dans un champ magnétique modulé à une fréquence de quelques hertz. Nous n'avons pas observé de variations très nettes pour des champs inférieurs à 1 Tesla, mais la faible amplitude des signaux recueillis (la magnétorésistance est d'autant plus faible que l'épaisseur des films est faible) rend les mesures extrêmement délicates. La nécessité d'un montage de mesure assez élaboré nous a fait reporter ces expériences.

Chapitre VI

## ETUDE DES COUCHES NON QUANTIFIEES

Nous traiterons ici des propriétés galvanomagnétiques des couches minces de bismuth entre 4,2° K et 300° K dans un domaine d'épaisseur où l'on peut penser que les effets de taille quantiques ne sont pas sensibles, les dépôts se comportant de ce point de vue comme le matériau massif ($d > 5\lambda/2 \sim 2\ 000$ Å). HUET (1) d'une part, et SALARDENNE (50) ont pu montrer que les propriétés de ces couches se différenciaient pourtant notablement et déjà à la température ambiante de celles du matériau massif. L'étude aux basses températures nous a permis de préciser ces différences.

## VI.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### VI.1.1 - Conductivité

Deux éléments caractérisent la conductivité des couches minces de bismuth à 300° K

- sa valeur est en général nettement plus faible que celle du matériau massif.

- le coefficient de température de la résistance au voisinage de 300° K est négatif.

Dans ce domaine d'épaisseur, la conductivité dépend peu de l'épaisseur proprement dite (figure 29). Par contre, on observe une certaine dispersion des valeurs qui tend à montrer que les conditions de préparation des dépôts pourraient avoir une influence assez grande sur la valeur de la conductivité.

Plusieurs auteurs (45 - 47) ont montré que la conductivité des films se rapprochait de celle du bismuth massif, lorsque les dépôts étaient effectués non sur du verre, mais sur du mica. L'influence du support peut donc être notable, surtout dans la mesure où elle entraine une certaine épitaxie. Nous n'avons pas cherché à réaliser des couches monocristallines, et nous nous sommes contentés d'étudier les dépôts sur verre et particulièrement l'influence des conditions de préparation.

Les paramètres d'évaporation peuvent intervenir à la fois sur l'organisation cristalline des dépôts, et sur la dimension moyenne des grains. Avant d'examiner ces différents facteurs, il est donc important de connaitre l'effet de l'anisotropie du bismuth sur la conductivité.

### 1.1.1 - Effet de l'anisotropie du bismuth sur les mesures de conductivité

On sait (chapitre I) que dans le bismuth rhomboedrique, on peut considérer deux valeurs de conductivité électrique suivant que le champ électrique est appliqué suivant l'axe trigonal $\sigma_{//}$, ou dans un plan perpendiculaire à cet axe $\sigma_{\perp}$. Dans l'un ou l'autre cas, quel que soit le mécanisme qui limite le temps de relaxation, et à condition qu'il ne soit pas lui-même anisotrope, le rapport des conductivités est directement lié à l'anisotropie des masses effectives. En supposant qu'en couches minces le matériau est aussi compensé :

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \frac{\mu_3 + \nu_3}{(\mu_1 + \mu_2)/2 + \nu_1}$$

Compte tenu des valeurs des masses effectives, ce rapport s'il est légèrement supérieur à 1 en est en fait très voisin, et les résultats de ABELES et MEIBOOM (26), ZITTER (27), FRIEDMANN (29) confirment ce fait, qui est d'ailleurs d'autant mieux vérifié à basse température. On peut donc pratiquement affirmer que la dispersion observée des valeurs de conductivité n'est pas due à des différences de structure cristalline. On peut remarquer que suivant les examens de diffraction électronique, la texture très bien marquée pour les couches inférieures à 5 000 Å devient double pour les couches épaisses, de sorte que, si on mesure bien $\sigma_{\perp}$ pour les couches minces, lorsque l'épaisseur augmente, on commencerait à mesurer une certaine moyenne entre $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$. Autrement dit, la conductivité devrait être légèrement plus élevée, ce que l'on n'observe pratiquement pas, cette variation, si elle existe, étant noyée par un autre phénomène intervenant dans les mécanismes de conduction. Il nous a donc paru intéressant d'essayer de trouver la corrélation qui pourrait exister entre ce phénomène auquel la conductivité est si sensible, et les conditions de préparation des dépôts.

Dans l'étude des paramètres d'évaporation, nous ferons donc l'hypothèse que la texture qui bien évidemment peut varier suivant les conditions de dépôt, n'intervient que faiblement sur les valeurs de conductivité.

1.1.2 - Influence de la vitesse de condensation

La nature du substrat, la pression partielle, la température du substrat sont maintenus constants, et l'on modifie la vitesse de condensation, soit par variation de la distance creuset-support, soit par modification du taux d'évaporation (puissance consommée dans le creuset). L'épaisseur des dépôts étudiés est supérieure à 3 000 Å.

La figure 33 présente les résultats obtenus à 300° K. On peut distinguer deux régions :

- pour des vitesses de condensation inférieures à 100 Å $s^{-1}$, la conductivité croît en même temps que la vitesse de dépôt,

- au-dessus de cette valeur, la variation est inversée.

La première région est conforme à des résultats obtenus par NEUMANN (68). Il n'a pu en donner une interprétation précise, mais nous pensons que cette variation doit être reliée au rapport A/N du nombre d'atomes de gaz "résiduels" au nombre d'atomes se condensant. En effet, la présence d'atomes de gaz "piégés" plus que la vitesse de condensation en tant que telle doit jouer un rôle, soit en intervenant sur les mécanismes de condensation (obstacle au développement des grains), soit en agissant comme centres de localisation pour porteurs libres, comme SALARDENNE en fait hypothèse. La diminution du nombre effectif d'électrons entraine logiquement une diminution de la conductivité. Lorsque la vitesse de condensation augmente, le nombre d'atomes étrangers décroît, le nombre de centres de localisation également, la conductivité augmente.

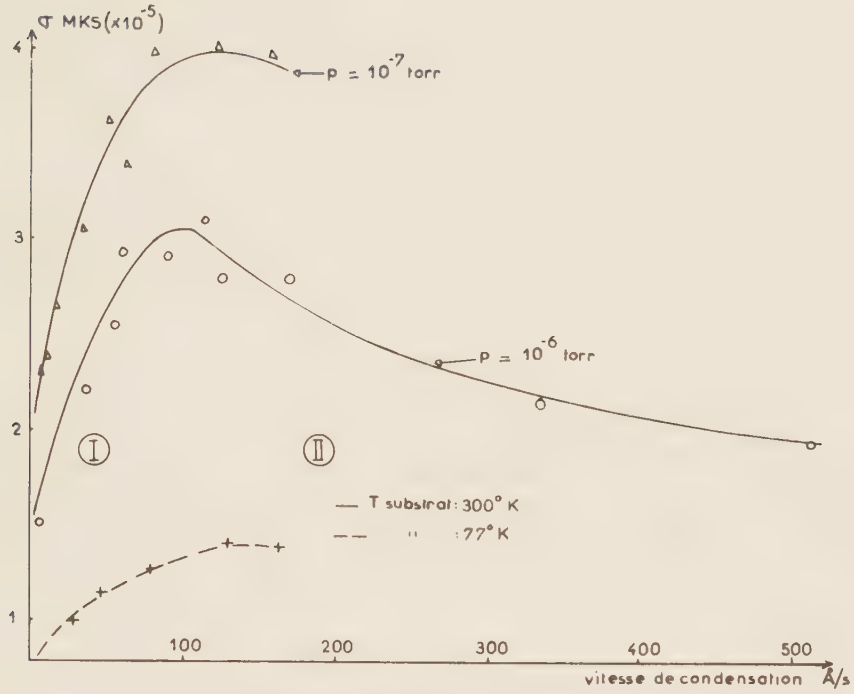



Figure 33 - Influence de la vitesse de condensation sur la conductivité

La seconde région de la variation représentée sur la figure 33 est plus normale. Il est en effet maintenant bien connu, et cela a été montré plus particulièrement dans le cas du bismuth (48 et 68), que lorsque la condensation se fait rapidement, la dimension moyenne des grains décroît. Or, de nombreux auteurs s'accordent pour penser qu'une limitation des trajectoires dans le bismuth se fait aux joints de grains. Ceci a même été vérifié dans du bismuth massif par PAPOV (69). La théorie de DRUMHELLER (45) modifiée par NEUMANN (68) a montré un bon accord entre expérience et théorie en prenant un libre parcours moyen proportionnel à la dimension moyenne des grains. Il nous semble donc très justifié d'interpréter la variation de conductivité pour des vitesses de condensation importantes par une variation de la dimension moyenne des grains.

En effectuant des évaporations dans un bâti à vide poussé, on obtient des dépôts dont la conductivité est plus élevée. Compte tenu d'une imprécision due aux difficultés de maintenir les différents paramètres autres que la vitesse de condensation parfaitements constants, nous avons pu vérifier que la conductivité dans la région I, figure 33, variait linéairement en fonction de $^1/_{v_{dép}}$, et que la pente allait dans le même sens que la pression. Ceci implique une dépendance directe de $\sigma$ avec le rapport A/N, donc avec le nombre d'électrons piégés.

A 77° K, la variation dans la région I est du même type. On peut remarquer cependant que la pente de la droite $\sigma = f(1/v)_{dep}$ est plus faible. Cela confirmerait l'hypothèse d'électrons piégés par les atomes d'impuretés, puisque le nombre d'atomes ou de molécules chimisorbés diminue avec la température (70).

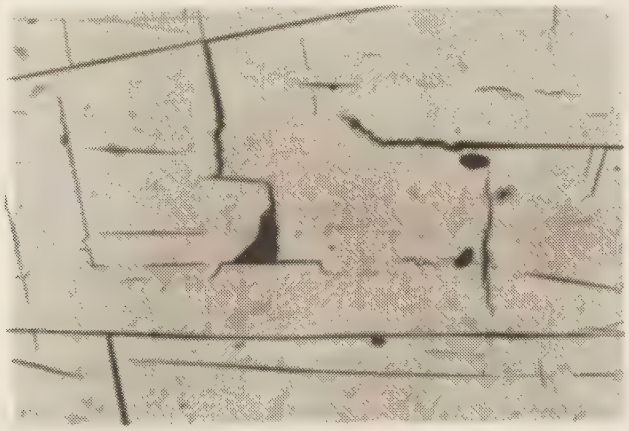
### 1.1.3 - Influence de la température du substrat

La température du substrat détermine les conditions de nucléation et de croissance des cristallites. Les études faites par NEUMANN (68) ont permis de constater que le coefficient d'"ancrage" (sticking coefficient) des atomes de bismuth sur un substrat en verre devenait nul pour une température de substrat supérieure à 120° C. D'autre part, KOMNIK et PALATNIK (71) ont montré qu'à une température de substrat supérieure à 90° C, le bismuth se condensait sous forme de petites gouttelettes et que par conséquent, le processus de croissance des cristallites était le suivant : vapeur → liquide → solide. Il en résulte un changement dans la dimension des cristallites, et une texture beaucoup moins marquée des dépôts.

Dans une zone de température intermédiaire, le processus de croissance à partir de vapeur est plus classique, les atomes absorbés ont une mobilité d'autant plus grande que la température du substrat est élevée. On obtient des couches dont les cristallites ont des dimensions plus ou moins grandes et

sont uniformes. Nous avons repris quelques essais d'évaporation sur un substrat chauffé entre 30° et 80° C qui nous ont montré qu'effectivement on pouvait augmenter la conductivité d'un facteur voisin de 1,5.

La condensation sur un substrat refroidi surtout à 77° K est plus délicate. Elle exige en effet un montage très soigné de refroidissement du substrat pour éviter le mieux possible la condensation sur la surface du substrat d'atomes ou molécules de gaz résiduels qui peuvent, au réchauffement, provoquer par désorption des contraintes internes et même, une rupture de la couche comme le montre le cliché 13. De plus, pour des préparations faites à - 30° C, il se produit une certaine recristallisation du dépôt au cours du réchauffement. Les examens de microscopie électronique de couches déposées à 77° K montrent malgré tout quela taille des cristallites est plus faible et qu'il existe après réchauffement, une certaine texture.



Cliché N° 13 - ruptures dans une couche déposée à 77° K
provoquées par la désorption de gaz condensés

Les conductivités obtenues à 77° K pour des dépôts préparés à cette température sont de l'ordre de 650 $10^6$ MKS alors qu'elles sont de l'ordre de $10^5$ MKS pour un dépôt effectué à la température ambiante. Cette diminution de conductivité peut être attribuée à la dimension de grains, à l'existence

de défauts certainement beaucoup plus nombreux entrainant des irrégularités de surface importantes, et l'existence d'une couche inférieure à forte concentration d'atomes de gaz adsorbés.

Si l'on réchauffe la couche, nous avons observé pratiquement dans tous les cas, une allure de variation de la résistance présentant un phénomène irréversible pour des températures voisines de 200° K (figure 34).

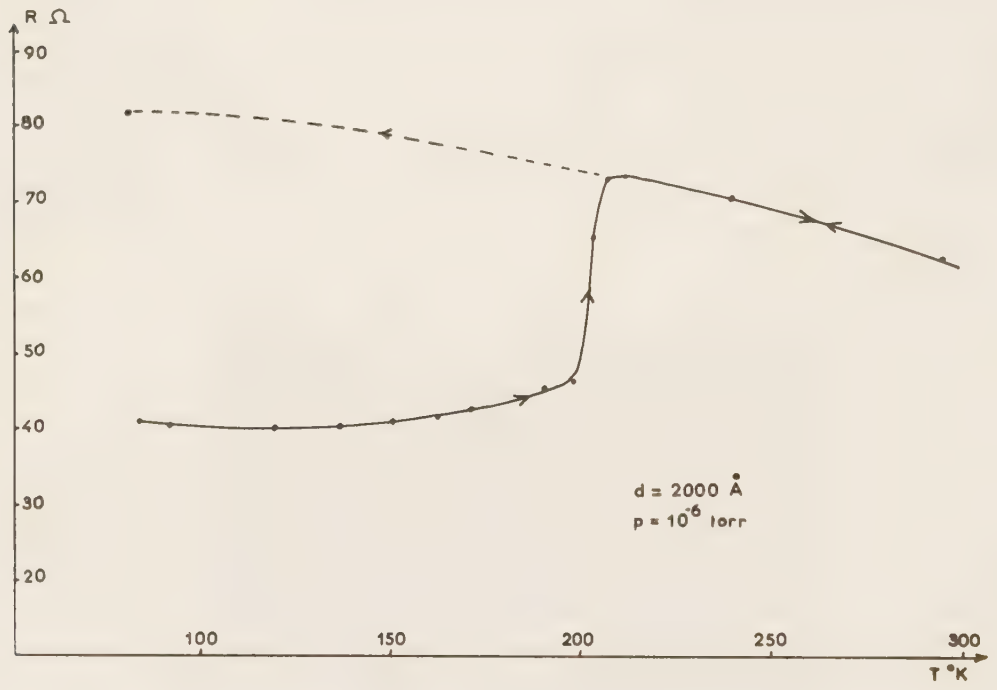



Figure 34 - Variation de la résistance en fonction de la température pour une couche déposée à 77° K

Nous pensons que ce phénomène doit être attribué à une désorption de gaz simultanée à un début de recristallisation. Il est très difficile de s'affranchir de ce phénomène de sorte qu'il ne nous a pas semblé intéressant de poursuivre cette étude à moins de la faire in situ à 77° K, mais dans ce cas, il reste une inconnue dans l'influence de la couche d'atomes de gaz condensés qui reste difficilement contrôlable. Quoiqu'il en soit, il apparait évident que la dimension des grains joue un rôle important dans la limitation de la conductivité. Cette conclusion nous a amené à étudier le comportement

de couches minces de bismuth dont la dimension moyenne des grains avait été augmentée par un recuit, et en particulier leurs propriétés à basse température.

### 1.1.4 - Influence du recuit des dépôts

Un recuit a pour effet d'augmenter la valeur de la conductivité des dépôts à la température ambiante (72). Cette augmentation dépend de la température de recuit et de l'épaisseur des dépôts (cf. figure 19). A la température de l'helium liquide, la valeur de la conductivité de ces dépôts recuits est elle-même supérieure à celle de dépôts qui n'ont pas subi de traitement thermique. Cependant, le recuit n'augmente que très faiblement la valeur du rapport $\sigma_{300}/\sigma_{4,2}$ des conductivités à 300 et à 4,2° K. Ce rapport reste de l'ordre de 4 à 4,5 (figure 30). Ce résultat montre donc, d'une façon quasi certaine, que l'un des mécanismes qui limite les mobilités des porteurs dans le bismuth en couches minces est indépendant de la température. Il est par suite prédominant à 4,2° K en vertu de la règle de composition des temps de relaxation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}(T)} + \frac{1}{\tau_i(T)} + \frac{1}{\tau_o} \rightarrow \frac{1}{\tau_o} \text{ à basse température}$$

Lorsque $T \rightarrow 0$ ($\tau_{ph}(T)$ = temps de relaxation dû aux phonons, $\tau_i(T)$ = temps de relaxation dû aux impuretés ionisées). Ce temps de relaxation indépendant de la température pourrait être introduit par la présence d'impuretés neutres, mais on ne voit pas pourquoi leur nombre diminuerait avec un recuit. Il est plus probable que les frontières des grains jouent un rôle prépondérant (73). Le temps de relaxation, qui serait à définir, devrait être en fait directement lié à la dimension moyenne des grains.

$$\left(\tau_o = \frac{e}{v_F} = \frac{\bar{d}}{v_f}\right)$$

VI.1.2 - Coefficient de température de la résistance

On définit le coefficient de température de la résistance par :

$$\alpha = -\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T} = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

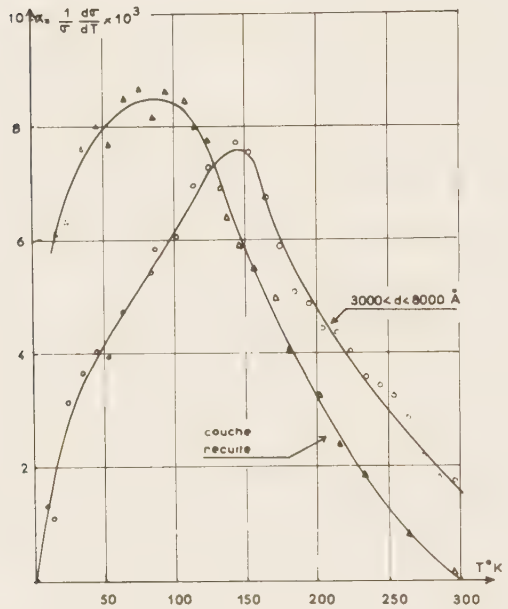



Figure 35 - Coefficient de température des couches de bismuth

Au-dessous de 300° K, nous avons toujours observé un coefficient de température négatif. La figure 35 montre la variation de ce coefficient en fonction de la température. Elle présente un maximum qui semble se déplacer du côté des basses températures lorsque la dimension des grains (recuit des dépôts) augmente. Au voisinage de 4,2°, quelles que soient les conditions de préparation, les coefficients de température sont les mêmes, excepté pour les couches très minces (quantification) et celles préparées à 77° K (pour lesquelles on peut se demander si la continuité électrique

existe bien).

Ce résultat confirme donc les hypothèses suivantes :

- le signe du coefficient de température est dû à la prédominance de la variation du nombre de porteurs sur celle de la mobilité ;

- aux très basses températures, les mobilités sont indépendantes de la température ;

- il peut y avoir, à une certaine température, compensation de deux phénomènes variant en sens inverse en fonction de la température (mobilités et nombre de porteurs) pour donner un coefficient de température nul.

On a pu d'ailleurs vérifier que la température à laquelle cette compensation se produit dépendait de la dimension moyenne des grains.

VI.1.3 - Effet Hall

Quelles que soient la température et l'épaisseur des couches, pour des couches préparées dans des conditions normales et n'ayant reçu aucun traitement thermique, la constante de Hall est indépendante de l'induction magnétique (tout au moins pour des valeurs de l'induction inférieures à 2 teslas).

La figure 36 montre la variation de cette constante avec l'épaisseur. La dispersion à 300° est trop importante pour que l'on puisse trouver une relation quelconque entre constante de Hall et épaisseur, tout au plus existe-t-il une certaine corrélation telle que, pour des couches inférieures à 8 000 Å (encore que cette limite dépende elle-même des conditions de préparation), la constante de Hall soit positive alors qu'elle est négative pour des couches plus épaisses. On retrouve ici des résultats semblables à ceux donnés par d'autre auteurs (46, 50) encore que nous n'ayons pas observé que la constante

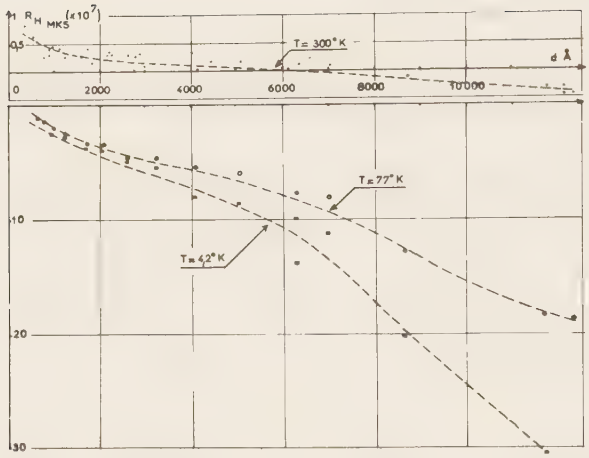



Figure 36 - Variation de la constante de Hall en fonction de l'épaisseur

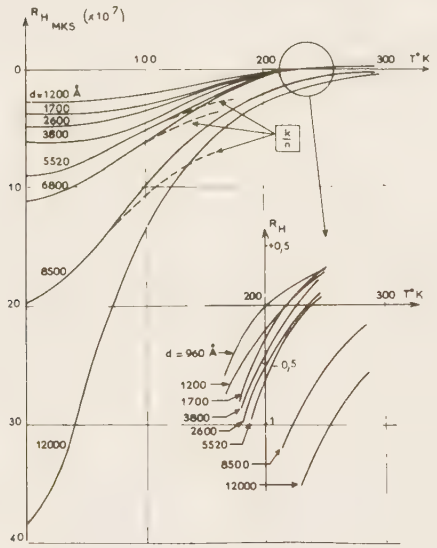



Figure 37 - Variation de la constante de Hall en fonction de la température

de Hall passait par un maximum lorsque l'épaisseur des dépôts diminuait (50). Des conditions de préparation un peu différentes peuvent expliquer ce fait. C'est ainsi que nous avons observé en modifiant les paramètres d'évaporation, et entre autres en augmentant la vitesse de condensation, que la constante de Hall changeait de signe pour des épaisseurs plus faibles (cf. figure 36). Les vapeurs résiduelles comme le pense SALARDENNE, et les conditions de cristallisation des dépôts, mais celles-ci dépendent aussi de la pression résiduelle, semblent donc constituer le facteur primordial pour la valeur du coefficient de Hall à 300° K. Dans tous les cas, cette constante devient négative aux basses températures (figure 37) et sa variation en fonction de la température dépend fortement de l'épaisseur.

Le rapport $| R_H (4,2° K) | / | R_H (300) |$ est une fonction croissante de l'épaisseur.

La modification apportée par un recuit des dépôts se traduit par deux effets :

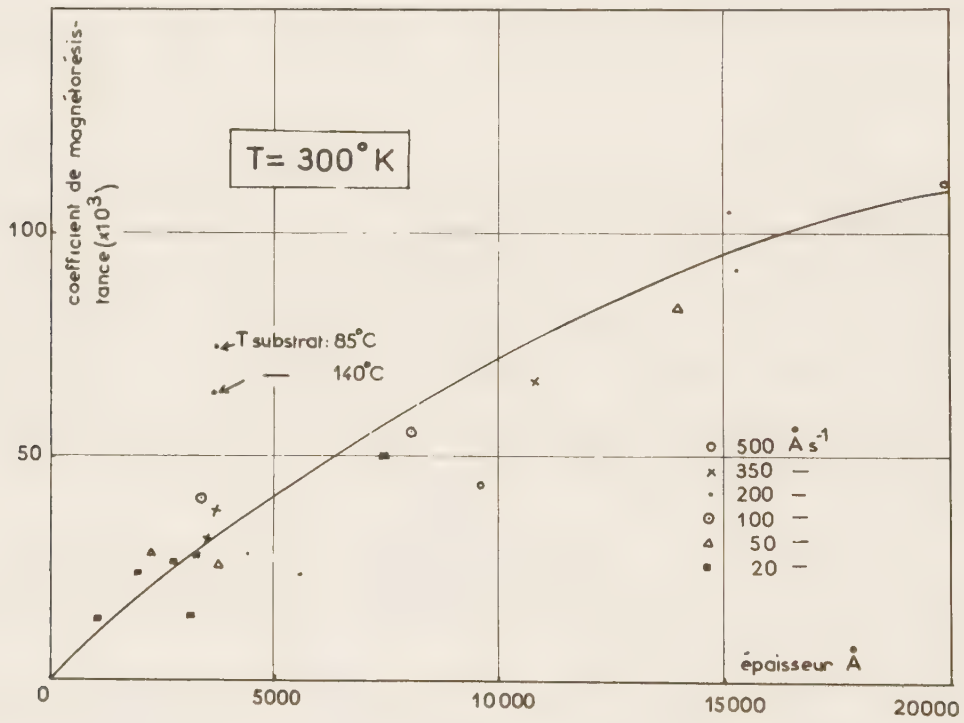
- à 300° K, on observe une augmentation de la valeur du coefficient de Hall qui reste positif. La variation en fonction de la température reste du même type que dans le cas de couches non traitées, mais l'inversion de signe se produit à des températures plus basses.

A 4,2° K, le coefficient de Hall est en général negatif, et ne diffère pas sensiblement des valeurs obtenues pour les couches non recuites.

- Si le recuit est pratiqué sur des couches en sandwich entre deux dépôts d'oxyde de bismuth comme l'a fait HUET, on observe une variation importante de la constante de Hall avec l'induction magnétique. A champ faible, le coefficient de Hall est positif, même à 4,2° K, il devient négatif à champ élevé. Ce changement de signe se produit pour des valeurs de l'induction magnétique d'autant plus faibles que la température est plus basse. Par contre, si le recuit est pratiqué suivant la méthode exposée au chapitre III, le coefficient de Hall à 4,2° K reste négatif.

VI.1.4. - Magnétorésistance

Comme on pouvait déjà le prévoir à partir des mesures d'effet Hall, les variations de résistance des dépôts de bismuth en fonction de l'induction magnétique, qui sont des fonctions directes des mobilités, dépendent fortement des conditions de préparation des couches. Il n'y a aucune corrélation apparente entre la vitesse de condensation et les valeurs observées de coefficient de magnétorésistance. La figure 38 montre par exemple pour différentes épaisseurs la magnétorésistance transverse à 300° K.



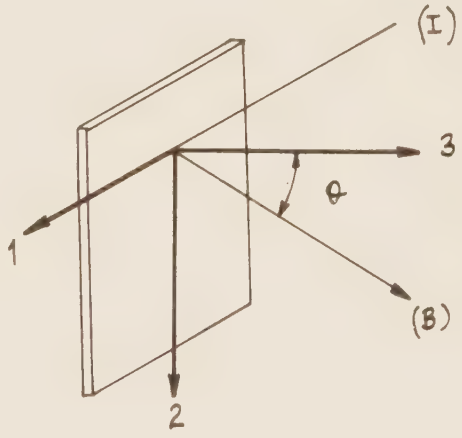

en fonction de l'épaisseur

La dimension des grains semble donc moins importante que la distribution de leurs orientations dans l'ensemble du dépôt. Par suite, cette étude de magnétorésistance ne nous permet pas d'avoir un accès direct aux valeurs

de mobilités, s'il n'y a pas un contrôle précis de l'orientation "moyenne" des grains dans l'ensemble du dépôt. Nous avons donc limité nos investigations à une étude des variations relatives en fonction de l'orientation par rapport à l'induction magnétique, et en fonction de la température. Néanmoins, comme le montre la figure 38, le coefficient de magnétorésistance semble bien être une fonction croissante de l'épaisseur, avec cependant l'indétermination qui résulte du fait que, comme nous l'avons déjà souligné au chapitre III (5, 2), épaisseur et orientation préférentielle ne sont pas des paramètres parfaitement indépendants.

### 1.4.1 - Vériation des coefficients de magnétorésistance en fonction de l'orientation dans le champ magnétique

Soit θ l'angle que fait l'induction magnétique avec la normale au plan de la couche. Lorsque θ varie de 0 à $\pi/2$, on mesure un coefficient de magnétorésistance soit transverse (induction normale à la direction du courant), soit longitudinal (induction parallèle à la direction du courant). Dans la rotation de θ autour de la normale au plan de la couche, on constate expérimentalement que la magnétorésistance est une fonction monotone de l'angle, le coefficient "longitudinal" est maximum pratiquement pour toutes les couches évaporées dans les conditions habituelles sauf pour les couches très minces (inférieures à 600 Å). La figure 39 montre cette variation en fonction de l'angle θ pour un dépôt de 2 900 Å, mesuré à 300 et à 77° K. La variation est très proche d'une loi en $\cos^2\theta + \sin^2\theta$, cela se vérifie pour l'ensemble des dépôts, quelle que soit leur épaisseur. Ce résultat est important parce qu'il montre l'existence d'une anisotropie dans les films minces de bismuth



qui se traduit par l'existence d'au moins deux coefficients indépendants de magnétorésistance. L'étude complète exigerait de faire des mesures en effectuant également une rotation autour d'un axe situé dans le plan de la couche mais comme nous le verrons au chapitre VII, l'intérêt en est limité du fait de la complexité des combinaisons possibles des divers coefficients de magnétorésistance résultant des orientations des cristallites dans la couche mince. Notre but était simplement de montrer que la mesure du rapport des magnétorésistances longitudinale et transverse devait permettre de caractériser les dépôts du point de vue de leur texture. Le tableau suivant donne quelques valeurs des rapports observés pour différents dépôts.

Tableau VII

Anisotropie de la magnétorésistance
en fonction de l épaisseur des dépôts

| $\alpha_L/\alpha_T$ d Å | 580 | 740 | 880 | 1 200 | 2 900 | 4 800 | 6 650 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T = 300° K | 0,71 | 1,77 | 2,12 | 2,17 | 2,12 | 2,24 | 1,9 |
| T = 77° K | | 6,2 | 4,0 | 4,8 | 4,54 | 4,22 | 3,34 |

$\alpha_L/\alpha_T$ = rapport du coefficient de magnétorésistance longitudinal au coefficient transverse.

Pour des épaisseurs intermédiaires, le rapport ne varie pratiquement pas, le degré de texture ne se modifie donc pas sensiblement, mais les couches

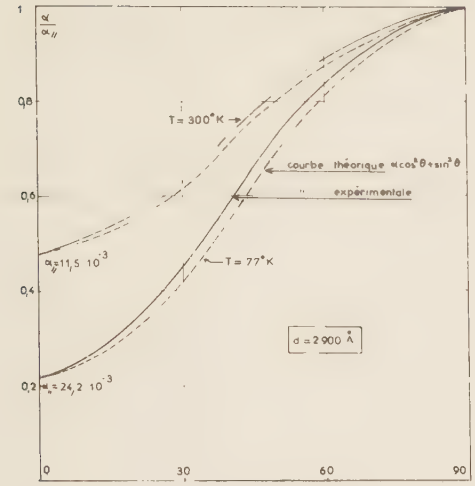



Figure 39 - Coefficients de magnétorésistance en fonction de l'orientation dans l'induction magnétique

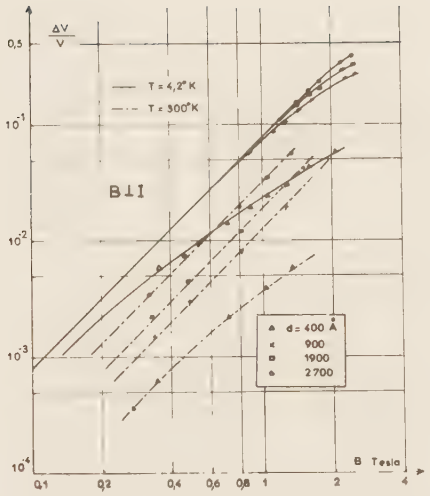



Figure 40 - Magnétorésistance transverse en fonction de l'induction magnétique

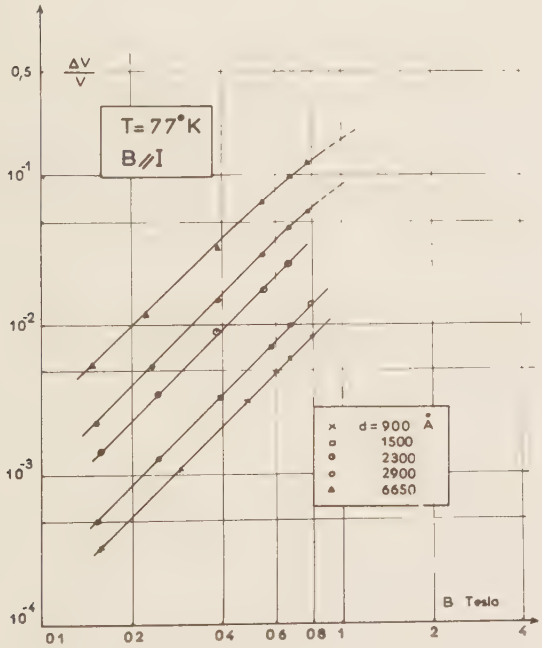



Figure 41 - Magnétorésistance longitudinale en fonction de l'induction magnétique

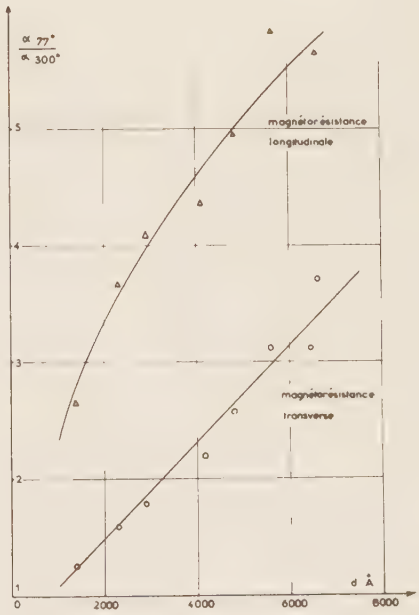



Figure 42 - Rapport des coefficients à 77 et 300° K en fonction de l'épaisseur

très minces ou très épaisses semblent avoir de ce point de vue des caractéristiques un peu différentes.

### 1 4 2 - Variation des coefficients de magnétorésistance en fonction de l'induction magnétique

En champs faibles, la variation relative de résistance est quadratique en fonction du champ (figure 40) pour la magnétorésistance transverse à 4.2 ou 300° K. L'écart avec une variation quadratique ne devient sensible qu'aux basses températures et pour des inductions magnétiques supérieures à 1 $Wb/m^2$. Il faut noter cependant que pour des couches très minces, et pour lesquelles par conséquent la quantification du mouvement transverse des électrons devient sensible, la variation quadratique s'étend sur un domaine d'induction d'autant plus faible que l'épaisseur est petite.

En magnétorésistance longitudinale (figure 41), l'écart avec une variation quadratique apparait pour des inductions magnétiques plus faibles qu'en magnétorésistance transverse, et l'induction magnétique est d'autant plus faible que l épaisseur des couches est grande.

### 1.4.3 - Variation des coefficients de magnétorésistance avec la température

La magnétorésistance des dépôts augmente lorsque la température diminue. Le rapport entre les valeurs des différents coefficients mesurés à 77 et 300° K est une fonction croissante de l'épaisseur comme le montre la figure 42. De même que les valeurs de coefficient de magnétorésistance longitudinale sont plus élevés que ceux de magnétorésistance transverse, ils varient beaucoup plus rapidement, et d'autant plus que l'épaisseur est grande, avec la température.

Chapitre VII

# INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans les chapitres précédents, nous avons exposé l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Il apparait évident que les propriétés des couches de bismuth dépendent principalement de trois paramètres qui seront donc caractéristiques des dépôts. Ce sont :

- l'épaisseur d,
- la dimension moyenne des grains $d_g$,
- l'orientation moyenne des cristallites.

On ne peut considérer ces paramètres qui sont liés à la nature du dépôt comme parfaitement indépendants, de sorte qu'il est difficile de trouver un modèle permettant d'expliquer les propriétés particulières des couches minces de bismuth. Par contre, il semble intéressant d'étudier séparément, en fonction des théories existantes, l'influence de ces paramètres, et d'effectuer la comparaison avec nos mesures, afin de déterminer leur importance relative sur les différentes propriétés galvanomagnétiques du bismuth en couches minces.

## VII.1 - INFLUENCE D'UNE TEXTURE

Dans un monocristal de bismuth, les propriétés mesurées suivant différentes directions par rapport aux axes cristallins ne sont pas les mêmes puisque les coefficients du tenseur de conductivité ne sont pas semblables Dans un échantillon polycristallin, il est donc nécessaire d'effectuer une certaine moyenne compte tenu des différentes orientations des cristallites pour connaitre l'action d'un élément extérieur (champ électrique ou magnétique) appliqué dans une direction déterminée sur l'échantillon. En premier lieu, il convient donc d'établir les relations donnant la conductivité. les coefficients de Hall et de magnétorésistance dans un monocristal dont l'orientation est quelconque par rapport à un trièdre de référence.

### VII.1.1 - Expression des coefficients galvanomagnétiques pour une orientation quelconque des axes cristallins

On utilise un trièdre de référence dont les axes sont : X parallèle au vecteur densité de courant $\vec{J}$, Z parallèle au vecteur induction magnétique $\vec{B}$, et Y perpendiculaire à X et Z. Les axes cristallins du bismuth sont les axes 1, 2 et 3 définis au chapitre I. On donne au trièdre de référence la même origine qu'au trièdre des axes cristallins. La position du trièdre 1, 2, 3 par rapport au trièdre de référence est définie à l'aide des angles d'Euler $\theta$, $\psi$ et $\varphi$. La ligne des noeuds Ou est l'intersection des plans XOY et 102 (ou $\perp$ au plan Z03)

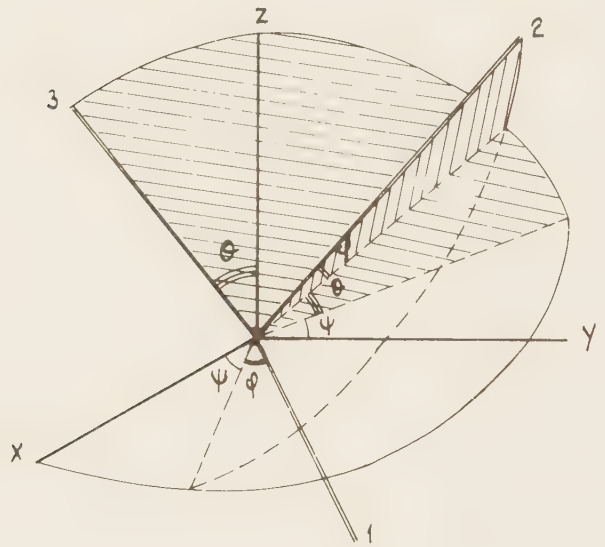
$\theta$ = (OZ, Oz) (rotation autour de Ou)

$\psi$ = (OX, Ou) (rotation autour de Oz)

$\varphi$ = (Ou, O1) (rotation autour de O1)

Compte tenu de la définition de ces angles, la matrice de changements d'axes qui permet de passer du trièdre X, Y, Z au trièdre 1, 2, 3 est la suivante :

$$\| S \| = \begin{pmatrix} \cos\varphi \cos\psi & \cos\varphi \sin\psi & \sin\varphi \sin\theta \\ -\sin\varphi \sin\psi \cos\theta & +\sin\varphi \cos\psi \cos\theta & \\ -\sin\varphi \cos\psi & \cos\varphi \cos\psi \cos\theta & \sin\theta \cos\varphi \\ -\cos\varphi \sin\psi \cos\theta & -\sin\varphi \sin\psi & \\ \sin\theta \sin\psi & -\sin\theta \cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix}$$




On obtiendra la matrice représentative du tenseur de conductivité ou des coefficients de Hall dans le système X, Y, Z à partir de S suivant la relation classique (74)

$$\| \rho_{XYZ} \| = S^{-1} \| \rho_{123} \| S$$

Le calcul conduit à une valeur de résistivité mesurée suivant X égale à :

$$\rho_{xx} = (\cos^2\psi + \sin^2\psi \cos^2\theta)\, \rho_{11} + \sin^2\psi \sin^2\theta\, \rho_{33} \qquad (30)$$

Les coefficients de Hall peuvent s'exprimer sous la forme d'un tenseur covariant du troisième ordre $\rho_{ijk}$. Dans le système d'axes X, Y, Z, il vient donc :

$$\rho_{xyz} = a_{xi}\, a_{yj}\, a_{zk}\, \rho_{ijk} \qquad i, j, k = 1.2 \text{ ou } 3$$

$a_{Xi}$, $a_{Yj}$, $a_{Zk}$ sont des éléments de la matrice $S^{-1}$. Dans un système rapporté aux axes cristallins; il n'existe que deux valeurs du coefficient de Hall : $\rho_{12,3}$ et $\rho_{23,1} = \rho_{31.2}$; de sorte que pour un courant parallèle à l'axe des X et une induction magnétique parallèle à l'axe des Z, on mesurera un coefficient de Hall .

$$\rho_{xy,z} = a_{x1}\, a_{y2}\, a_{23}\, \rho_{123} + a_{x2}\, a_{y3}\, a_{z1}\, \rho_{231} + a_{x3}\, a_{y1}\, a_{z2}\, \rho_{312}$$

$$+ a_{x1}\, a_{y3}\, a_{z2}\, \rho_{132} + a_{x2}\, a_{y1}\, a_{z3}\, \rho_{213} + a_{x3}\, a_{y2}\, a_{z1}\, \rho_{321}$$

$$= (a_{x1}\, a_{y2}\, a_{z3} - a_{x2}\, a_{y1}\, a_{z3})\rho_{123} + (a_{X2}\, a_{y3}\, a_{z1} + a_{x3}\, a_{y1}\, a_{z2}$$

$$- a_{x1}\, a_{y3}\, a_{z2} - a_{x3}\, a_{y2}\, a_{z1})\, \rho_{231}$$

$$\rho_{xy,z} = \cos^2\theta\, \rho_{12.3} + \sin^2\theta\, \rho_{23.1} \qquad (31)$$

Les coefficients de magnétorésistance sont représentés par un tenseur d'ordre 4 (chapitre I). La transformation d'axes appliqués aux huit coef-

ficients est assez complexe. Nous l'avons calculée pour une direction de mesures suivant l'axe X et un champ magnétique dans le plan XOZ (nos conditions). Compte tenu de la représentation matricielle indiquée au chapitre I, on obtient en considérant que l'un au moins des axes binaires est dans le plan XOY :

$$S_{xx} = \Delta\rho = \rho_{11} B_x^2 + [\rho_{12} \sin^2\theta + \rho_{13} \cos^2\theta + 6\, \rho_{14} \sin^2\psi \cos\psi \sin\theta \cos\theta]\, B_z^2$$

$$+ 2\, \rho_{14} \cos\theta \sin 3\psi\, B_x B_z \qquad (32)$$

VII.1.2 - Conséquences de l'état polycristallin sur les propriétés des dépôts

Le problème, pour un matériau polycristallin, est de savoir de quelle façon il faut effectuer la pondération des orientations possibles des différents cristallites pour obtenir une représentation exacte des phénomènes étudiés. Dans le cas de films minces cependant, on peut admettre que l'anisotropie sera maximale entre les directions longitudinale et transverse. Autrement dit, et les résultats de microscopie électronique le confirment, on peut admettre que dans le plan de la couche (dans le cas d'une texture avec axe 3 normal) la répartition des axes binaires est absolument quelconque pour les différentes cristallites, ce qui entraîne : $\rho_{xx} = \rho_{yy}$, soit valeur moyenne de $\cos^2\psi$ = valeur moyenne de $\sin^2\psi = 1/2$, c'est-à-dire une valeur moyenne de fonctions trigonométriques pour lesquelles l'angle varie entre 0 et $2\pi$. Si l'on considère cette moyenne, la relation 32 du paragraphe précédent, relative à la magnétorésistance ne dépend plus que de l'angle $\theta$ entre la normale au plan de la couche et l'axe trigonal, et devient :

$$\Delta\rho = \rho_{11} B_x^2 + [\rho_{12} \sin^2\theta + \rho_{13} \cos^2\theta] B_z^2 \qquad (33)$$

Si l'on se réferre aux valeurs les plus récentes de la littérature (75) on s'aperçoit que si $\theta = 0$, la magnétorésistance "longitudinale" sera supérieure à la magnétorésistance "transverse" alors que l'inverse se produit si $\vartheta = \pi/2$. En admettant que dans un film une anisotropie supplémentaire n'est pas introduite dans le temps de relaxation des porteurs, la variation relative de magnétorésistance longitudinale et transverse sera la même que dans le matériau massif. La mesure de la variation du coefficient de magnétorésistance pour une induction magnétique dont on fait varier la direction entre les axes OX et OZ constitue par conséquent un excellent moyen de contrôle de la texture des dépôts. La figure 43 compare des valeurs expérimentales du rapport $\alpha/\alpha_{//}$ des coefficients de magnétorésistance mesurés aux valeurs correspondantes du matériau massif calculées pour différentes orientations de l'axe trigonal par rapport à la normale au plan de la couche.

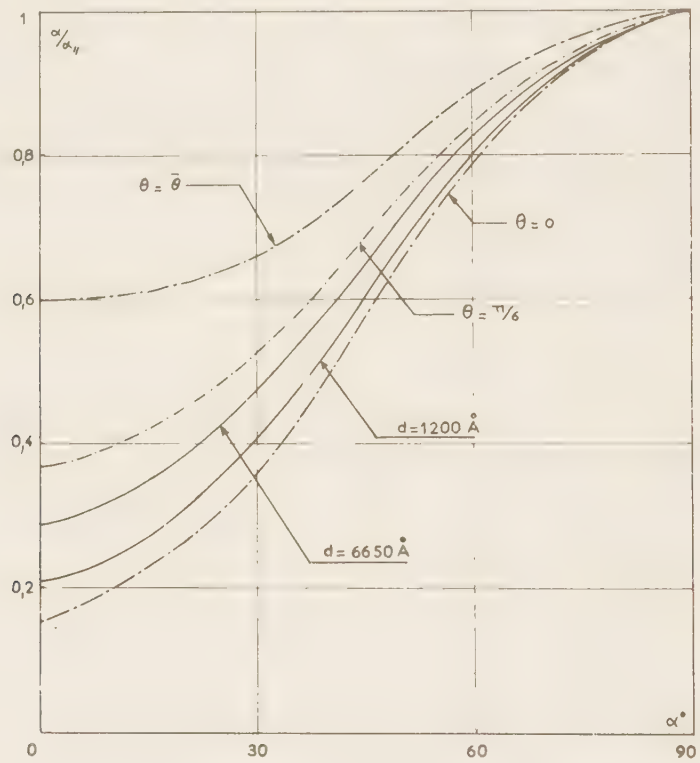



Figure 43 - Variation du coefficient de magnétorésistance en fonction de l'orientation par rapport au champ ($\bar{\theta}$ = moyenne pour une orientation arbitraire de l'axe triganal dans chaque grain).

Les hypothèses faites semblent assez correctes puisque l'on retrouve les résultats de microscopie électronique à savoir :

- l'existence d'une texture (axe trigonal normal au plan de la couche),

- la tendance pour les dépôts épais à avoir également une certaine orientation avec l'axe trigonal incliné de quelques 30°.

Nous pensons avoir ainsi pu montrer que l'existence d'une texture dans les dépôts avait une influence directe sur leurs propriétés galvanomagnétiques. Ces propriétés pouvant se déduire de celles du matériau monocristallin en introduisant des coefficients de pondération traduisant la répartition des orientations des cristallites dans la couche.

Ce dernier résultat nous parait important car il permet d'expliquer en partie la variation de la constante de Hall avec l'épaisseur, et en particulier, son changement de signe, ainsi que la variation en fonction de la température. Si en effet, on compare nos résultats à 300° K avec ceux d'ABELES et MEIBOOM (26), on peut se rendre compte que les valeurs obtenues pour des couches assez minces (1 000 à 3 000 Å), sont finalement très proches d'une valeur correspondant au bismuth massif ($\rho_{123} = 0{,}45\ 10^{-7}$ MKS) mesurée par eux. Si pour les couches plus épaisses on admet l'existence d'une texture par exemple avec l'axe 3 incliné d'environ 33°, on devrait obtenir un coefficient de l'ordre de $-\ 3\ 10^{-7}$. Les valeurs observées sont inférieures, d'où une texture qui reste néanmoins à prédominance axe trigonal perpendiculaire au plan du dépôt.

En valeur absolue, les coefficients de Hall $R_{//}$ et $R_{\perp}$ sont très différents, et le rapport entre ces coefficients augmente lorsque la température diminue (cf. figure 5, chapitre I). Cet écart suffirait à expliquer la variation observée de la constante de Hall de films minces puisqu'on peut voir, fi-

gure 44, que même pour une couche texturée à 90 % avec l'axe 3 normal au plan de la couche, la constante de Hall est négative à 300° K. A plus basse température, même s'il n'y a qu'une proportion très faible de désorientation, la constante de Hall sera négative.

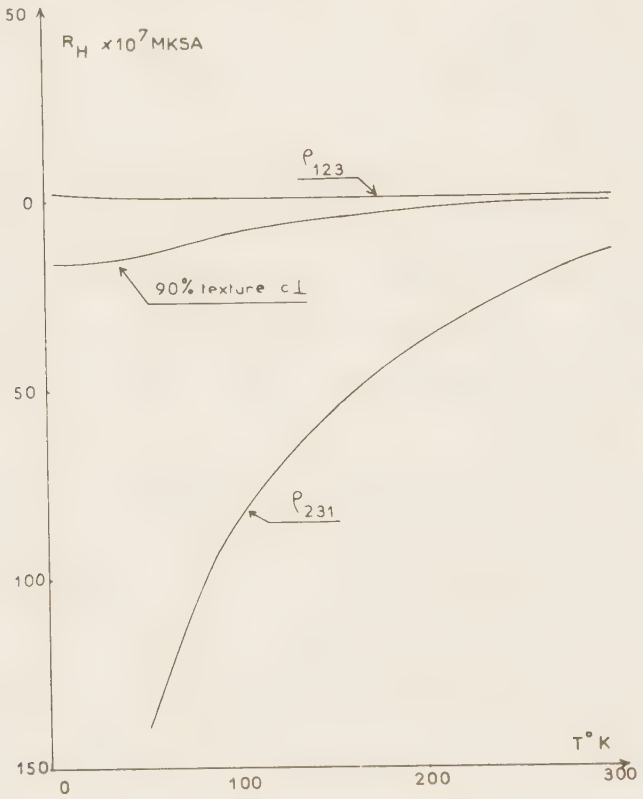



Figure 44 - Influence de l'orientation sur la variation de la constante de Hall avec la température

Le changement de signe de la constante de Hall des couches minces à une température d'autant plus élevée que l'épaisseur est grande peut donc s'interpréter uniquement par de petites variations dans la texture qui deviennent d'autant plus importantes que le dépôt est épais. On peut donc penser que la mesure de la température à laquelle $R_H$ devient nul constitue un moyen de détermination du degré de désorientation.

Nous n'avons évidemment fait jusqu'à présent aucune hypothèse sur les mobilités des porteurs, et malgré tout, les propriétés du bismuth en films minces se déduisent assez bien de celles du matériau massif, tant que

l'on ne considère que des paramètres qui font intervenir des rapports de mobilités (coefficient de magnétorésistance longitudinale/magnétorésistance transverse, coefficient de Hall, etc...). Cela confirme le fait que le facteur caractéristique dans l'expression des mobilités est bien le tenseur de masses effectives, l'anisotropie des temps de relaxation, même pour les films minces, n'étant pas très prononcée. Dans le cas du bismuth massif, les valeurs données par GALT (76) sont :

$\tau_1 = 2{,}2\ 10^{-10}$ s

$\tau_2 = 1{,}9$ -

$\tau_3 = 1{,}6$ - pour les électrons

et $\tau_1 = 4{,}3\ 10^{-10}$ s

$\tau_3 = 5$ - pour les trous

Les valeurs mesurées de conductivité, le coefficient de température, les coefficients de magnétorésistance se différencient cependant de ceux du bismuth massif. Il s'agit donc maintenant d'essayer d'interpréter ces écarts en fonction des mobilités effectives dans le film mince.

## VII.2 - NOMBRE DE PORTEURS ET MOBILITES DANS LES COUCHES MINCES DE BISMUTH

Le nombre de porteurs dans le bismuth massif est à 4,2° K, de l'ordre de $3\ 10^{17}/cm^3$ comme nous l'avons indiqué au chapitre I. Les données de la littérature permettent d'exprimer la variation de ce nombre avec la température (figure 45). Dans le cas d'un dépôt mince, le problème est de savoir si effectivement la densité des porteurs est la même, ou si des effets dus à la présence d'impuretés, à une chimisorption (70, 50), n'interviennent pas dans la densité effective. Il n'est malheureusement pas possible de déduire n et p de la mesure des coefficients galvanomagnétiques, étant donné le nombre de

paramètres (5) qui interviennent dans l'expression des mobilités, on est donc obligé de se contenter d'approximations en étudiant en particulier ces coefficients dans différents domaines de température.

VII.2.1 - Nombre de porteurs à basse température

Au voisinage de 4,2° K, la variation du nombre de porteurs est essentiellement due au déplacement du niveau de Fermi en fonction de la température.

On sait en effet que : $E_f = E_f^o \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_f^o}\right) + \ldots\right]$ (34)
(23, 77) lorsque $kT \ll E_f^o$.

Il en résulte une variation du nombre de porteurs de la forme $n = n_o + \eta T^2$ (78). Or, nous avons vu qu'à basse température, la constante de Hall était négative et qu'elle correspondait donc à une prédominance du coefficient $\rho_{23,1}$ pour lequel $\mu_1\mu_3 \gg 2\upsilon_1\upsilon_3$ (cette inégalité se justifie également par les valeurs des masses effectives des électrons et des trous) de sorte que

$$\rho_{23,1} = -\frac{1}{ne} \frac{(\mu_1 + \mu_2)\mu_3 - \mu_4^2 - 2\upsilon_1\upsilon_3}{(\mu_1 + \mu_2 + 2\upsilon_1)(\mu_3 + \upsilon_3)}$$

est en fait très voisin de - 1/ne. La constante de Hall mesurée est donc, à un coefficient près indépendant de la température (et traduisant l'importance de la texture), égale à - 1/ne. Sa variation en fonction de la température traduira donc la variation du nombre de porteurs. Sur la figure 46, nous avons tracé les courbes $[R_H(T = 4,2) - R_H(T)]/R_H(T)$ en fonction de $T^2$. La proportionnalité est vérifiée à basse température pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 3 000 Å

$$\frac{R_H\,(Y = 4,2°\ K) - R_H(T)}{R_H\,(T)} \simeq \eta/n_o\ T^2$$

Le coefficient de proportionnalité $(\eta/n_o)$ est bien comparable à un coefficient $\frac{12\pi^2}{24}\frac{k^2}{E_f^2} = 0{,}67\ 10^{-4}$ déduit de la relation 34.

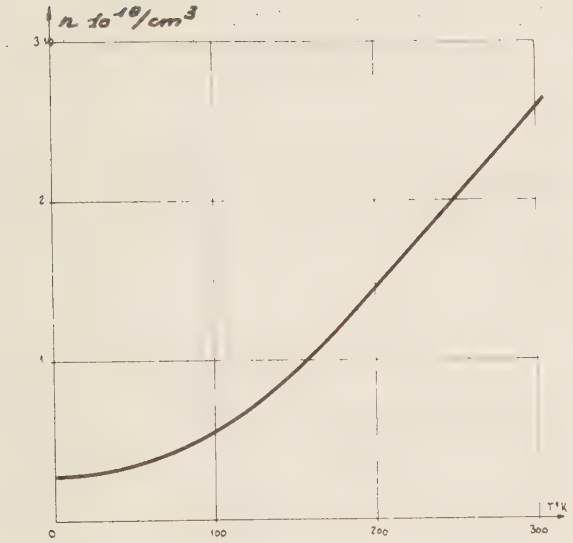



Figure 45 - Variation du nombre d'électrons en fonction de la température.

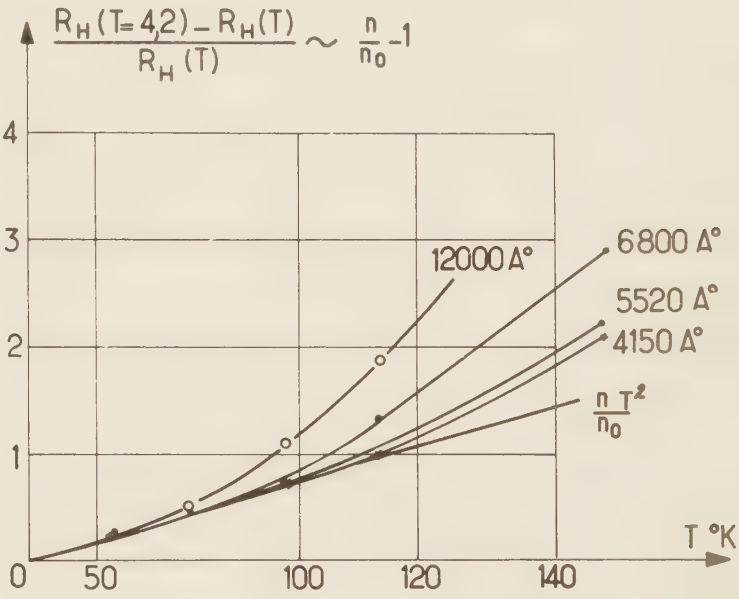



Figure 46 - Variation relative de la constante de Hall à basse température.

Nous n'avons fait jusqu'à présent que des hypothèses sur les grandeurs relatives des mobilités des électrons et des trous, et cela suffit pour expliquer à basse température (< 80° K) les variations de la constante de Hall par la variation du nombre des porteurs, si l'on admet que le coefficient de Hall des couches est $\rho_{23,1}$ à une constante près dépendant de la texture. La conductivité varie en fait plus faiblement que ce nombre de porteurs comme le montrent les courbes de variation du coefficient de température de la résistance, en fonction de la température (figure 35), et on s'aperçoit de plus que cette variation dépend très fortement des conditions de préparation des dépôts, et plus particulièrement, de la taille des grains.

Les mobilités doivent donc dépendre, d'une part de la température, et d'autre part de la nature et de la constitution des dépôts. Il est donc intéressant d'étudier de quelle façon la structure des couches, les défauts, les joints de grains, etc... interviennent sur les libres parcours moyens des porteurs de charge.

## VII.2.2 - Mobilités des électrons et des trous dans les couches minces de bismuth

### 2.2.2 - Hypothèses

Pour un matériau massif on admet généralement l'existence d'un temps de relaxation. Les composantes du tenseur de conductivité sont données par [26]

$$\sigma_{ik} = ne^2 \frac{\tau}{m_i} \delta_{ik}$$

$\delta_{ik}$ symbole de Kronecker

et les mobilités $\mu_i = e\tau/m_i$ sont principalement limitées par des effets dûs aux phonons.

Dans le cas d'un film mince, nous admettrons également l'existence du temps de relaxation, le comportement du matériau se différenciant principalement par des effets dûs soit aux surfaces, soit aux joints de grains.

Les effets d'impuretés actives (atomes accepteurs ou donneurs) son négligeables. Cette hypothèse se justifie par le fait que l'analyse des [illegible] n'a pas révélé la présence d'impuretés des groupes IV ou VI. Quant à l'existence d'atomes d'oxygène piégés pouvant agir comme impuretés acceptrices, si elle permet d'expliquer le comportement des dépôts au vieillissement, elle ne suffit pas à interpréter les propriétés à la température ambiante. De toute façon, aux basses températures, on peut négliger ces effets. Nous supposerons donc que le nombre de porteurs pour des épaisseurs de films où la quantification ne se fait pas sentir, est la même que celui du matériau massif, hypothèse que nous justifions par le fait que la variation en fonction de la température est voisine de celle du bismuth massif, et parce que Yi HAN KAO (79) trouve dans les films épais des valeurs de n comparables à celles que l'on obtient avec un échantillon massif.

2.2.2. Variation des mobilités avec la dimension moyenne des grains

La conductivité dépend de la dimension moyenne des cristallites constituant la couche. Des valeurs assez différentes de conductivités de films de bismuth suivant les auteurs, l'étude de NEUMAN et KO (80), et nos propres essais, montrent qu'incontestablement il existe une corrélation entre la conductivité et cette dimension. Selon DRUMHELLER (45), puis NEUMAN (68), on peut admettre dans ces conditions que le libre parcours moyen est proportionnel à cette dimension moyenne, ce qui conduit à une expression de la conductivité :

$$\sigma = \frac{\sqrt{2}\, ne^2}{\pi \sqrt{E_e\, m_e}}\, \bar{d}_g \qquad (35)$$

$\bar{d}_g$ diamètre moyen des cristallites.

Compte tenu de nos valeurs expérimentales à 4,2° K, on obtiendrait une valeur de $\bar{d}_g$ de l'ordre de 450 $\mathring{A}$ effectivement d'un ordre de grandeur com-

parable à ce que l'on peut déterminer par microscopie électronique sur les couches les plus minces. Il y a cependant incompatibilité de cette hypothèse avec deux faits :

- la conductivité ne varie pas avec l'épaisseur pour nos dépôts, ce qui conduirait à admettre que la dimension des grains ne varie pas non plus avec l'épaisseur des dépôts, alors que l'on admet généralement un rapport $d_g / d_c > 1$ (48) ;

- le coefficient de température trouvé expérimentalement dépend de la dimension de grains.

Le premier fait est discutable puisque la corrélation, dimension de grains-épaisseur, dépend certainement des conditions relatives aux vitesses de condensation et à la température de substrat. Les vitesses de condensation que nous avons utilisées sont en particulier plus élevées que celles de NEUMANN, d'où une dimension de grains qui, dans notre cas doit être inférieure à celle obtenue par lui. Il existe en outre des possibilités de nucléations secondaires, de sorte que la relation dimension de grains-épaisseur ne doit plus être vérifiée pour les couches épaisses. Notons cependant que, si la relation 35 était effective, on devrait observer à 300° K une dispersion de la conductivité identique à celle de la dimension moyenne des grains.

Le second fait par contre nous semble important car il conduit à admettre une certaine variation en fonction de la température d'un terme lié à cette dimension moyenne de grains $d_g$. Il est donc nécessaire de rechercher plus profondément les mécanismes qui peuvent entrer en jeu.

Ce sont d'une part, à l'intérieur des grains, les mécanismes classiques (phonons, défauts ponctuels, etc...) que l'on retrouve dans le matériau massif, d'autre part les réflexions des électrons -ou des trous- dues aux barrières que constituent les joints de grains, et enfin, les réflexions sur les surfaces du film.

Nous avons pu mettre en évidence un terme dû aux phonons parmi les mécanismes qui limitent les mobilités en traçant les courbes log $(n_e / \sigma - n_o e/\sigma_o) = f(\log T)$ (figure 47)

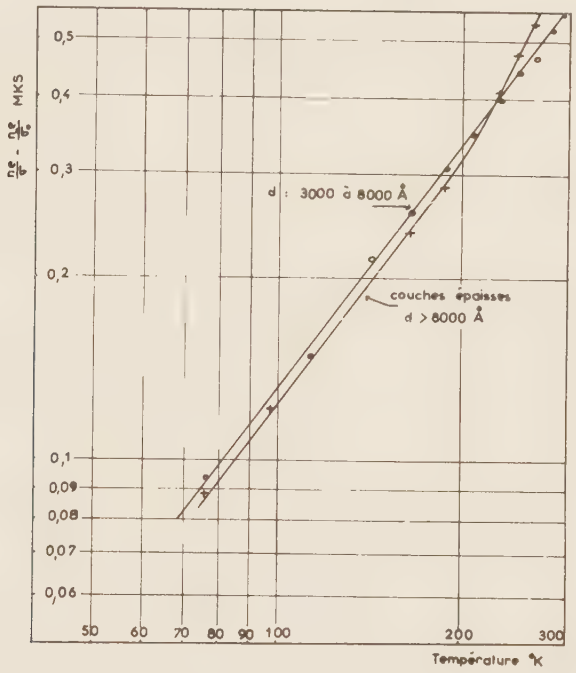



Figure 47 - Variation du terme lié aux mobilités en fonction de la température.

Dans un domaine de température compris entre 80 et 200° K, les mobilités peuvent se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_o} + \alpha T^n$$

Avec $n \sim 3/2$, c'est une variation en fonction de la température comparable à celle qui existe dans le matériau massif bien que les valeurs de mobilités soient beaucoup plus faibles ($\frac{\sigma}{ne}$ = 1,6 MKSA à 80° K, alors que pour le bismuth massif, ABELES et MEIBOOM trouvent $\mu_1$ = 56 MKSA).

Outre les phonons, on peut penser que les défauts dans la couche peuvent introduire une résistance résiduelle. Il est malheureusement très difficile de pouvoir la déterminer. En effet, dans la valeur de la résistivité mesurée à 4,2° K, il n'est guère possible de faire la part entre les défauts du type dislocations conduisant à un terme indépendant de la température dans la résistivité, et les perturbations apportées par les joints de grains dont on connait mal les variations en fonction de la température.

Un modèle relativement simple a été proposé par MAYADAS et Al (81) pour des films polycristallins d'aluminium à très petits grains. La théorie faite peut se généraliser au cas du bismuth moyennant l'approximation d'une isotropie dans le plan du film. Dans ce modèle, les joints de grains sont identifiés à des plans partiellement réfléchissant localisés perpendiculairement au champ électrique. Ces plans sont assimilés à des potentiels $\delta$ soit :

$V = S \sum \delta (x - x_n)$ ou $S = U\,w$ (U hauteur de barrière, w sa largeur) $x_n$ variable de position.

Compte tenu d'une distribution gaussienne de moyenne $d_g$ ( $\simeq$ diamètre moyen des grains) de la répartition des plans de réflexion, on obtient finalement une représentation de la conductivité sous la forme suivante :

$$\sigma_g = 3\sigma_o \left[1/3 - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \log \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right] \qquad (36)$$

$\sigma_o$ conductivité d'une couche supposée sans joints de grains

$\alpha = \frac{l_o}{d_g} \frac{R}{1 - R}$ $\qquad l_o = \tau\, v_F = 1\text{pm}$ $\qquad$ R : coefficient de réflexion

Pour $d \ll l_o$, une approximation conduit à :

$$\sigma_g/\sigma_o = \frac{3d_g}{l_o} \frac{1-R}{R} \left[1/4 - 1/5 \frac{d_g}{l_o} \frac{1-R}{R}\right] \qquad (37)$$

Et pour $d > l_o$ :

$$\sigma_g/\sigma_o \sim 1 - \frac{3}{2} \frac{l_o}{d_g} \frac{R}{1-R} \qquad (38)$$

On peut remarquer que la relation 37 peut se mettre finalement sous une forme très proche de la relation 35 donnée par NEUMANN si l'on néglige les termes du second ordre en $d/l_o$. Soit en effet :

$$\sigma_o = \frac{ne^2\tau}{m} \qquad l_o = \tau v_f = \tau \sqrt{\frac{2E_f}{m}}$$

d'où $$\sigma_o/l_o = \frac{ne^2}{\sqrt{2E_f m}}$$

soit $$\sigma_g = \frac{3}{4} \frac{1-R}{R} \frac{ne^2}{\sqrt{2E_f m}} d_g$$

L'expression de la conductivité fonction de la taille moyenne des grains donnée par MAYADAS nous semble assez bien convenir au cas des couches minces de bismuth. En effet, le rapport de conductivité entre 300° K et 4,2° K est en général inférieur au rapport du nombre d'électrons ou de trous entre les mêmes températures (4 pour le rapport de conductivité et 6 pour le nombre

de porteurs). La relation 35 ne peut rendre compte de cette différence alors que l'introduction de termes en $d_g / l_o$ le permet

$$\frac{\sigma_g^{300}}{\sigma_g^{4,2}} = \frac{n^{300}}{n^{4,2}} \left[ \frac{1/4 - 1/5 \; d_g/l_{300} \; \frac{1-R}{R}}{1/4 - 1/5 \; d_g/l_{4,2} \; \frac{1-R}{R}} \right] \sim 4 \frac{h^{300}}{n^{4,2}} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{5} \frac{d_g}{l_{300}} \frac{1-R}{R} \right)$$

Si l'on considère un libre parcours moyen à 300° K de l'ordre de $10^{-4}$ mm (26). pour les valeurs de rapports de conductivité que nous avons observées, et des valeurs données dans la littérature du nombre de porteurs, on obtient une valeur de $d_g$ qui serait supérieure à 700 Å (nous avons pris arbitrairement R = 0,5). Cela semble tout à fait plausible.

Suivant la relation 37, le coefficient de température devient :

$$\frac{1}{\sigma_g} \frac{d\sigma_g}{dT} = \frac{1}{(\sigma_o/l_o)} \frac{d}{dT} (\sigma_o/l_o) + \frac{1}{5} \frac{d_g}{l_o} \frac{1-R}{R} \frac{dl_o}{dT} \times \frac{1}{1/4 - 1/5 \frac{d_g}{l_o} \frac{1-R}{R}} \quad (39)$$

Le premier terme de droite est proportionnel à 1/n dn/dT, il est prépondérant dans l'expression du coefficient de température pour des couches à grains fins dont le 1pm $l_o$ est élevé, le second terme est proportionnel à $d_g / l_o$, dn/dT est positif, $dl_o/dT$ négatif. Ceci permet d'expliquer le fait que le coefficient de température puisse changer de signe, et cela à une température d'autant plus basse que le rapport $dg/l_o$ est grand, soit en général lorsque la dimension de grains augmente comme par exemple lorsqu'on effectue un recuit du dépôt (cf. figure 35). A très basse température, la conductivité

$\sigma_o$ du matériau supposé sans frontières de grains est limitée essentiellement par les défauts ponctuels, si bien que $d_g$ est à comparer, non plus à un terme dû aux phonons, mais plutôt à une distance qui définirait la distance moyenne entre imperfections. Un recuit augmente non seulement la taille des grains, mais élimine également les défauts de sorte que $l_o^{4,2}$ pour des couches recuites $> l_o^{4,2}$ des couches non recuites. La forme des courbes de coefficient de température observé sur la figure 35 à très basse température tendrait donc à montrer, (du fait que le coefficient de température après un recuit des couches décroit moins vite), que le rapport $(d_g / l_o)$ après recuit diminue. Autrement dit, un traitement thermique favorise davantage l'élimination de défauts qu'une augmentation de la dimension moyenne des grains.

Malgré les approximations faites, le modèle choisi semble donc bien convenir pour expliquer les effets de taille de grains dans le bismuth, puisque l'on peut vérifier expérimentalement un certain nombre de conséquences qui en résultent, notamment en ce qui concerne la variation en fonction de la température. La considération de la nature des différents types de porteurs (électrons et trous) ne peut entrainer que des modifications d'ordre de grandeur des rapports $d_g / l_o$. Le calcul revient en effet à effectuer la somme des contributions individuelles de chacun des types de porteurs à l'effet de taille de grains. Il est possible que cet effet soit différent pour les électrons et les trous. On sait en effet que $l_o$ pour les trous est plus petit que pour les électrons, mais on ignore la différence qu'il peut y avoir sur les coefficients de réflexion R.

### 2.2.3 Influence de l'épaisseur sur la conductivité effective des dépôts

Nous avons déjà rappelé au premier chapitre qu'un effet d'épaisseur peut exister dans le bismuth même si les électrons subissent une réflexion de nature spéculaire. La théorie de Fuchs ne peut s'appliquer au cas de surface d'énergie non sphériques. Les calculs de PRICE (34) et FRIEDMAN (29) conduisent à une expression que nous avons indiquée par la relation 14 du chapitre I. Quelque soit le type de réflexion dans la limite "films minces", la variation de

conductivité tend vers une limite finie. Dans le cas d'une réflexion totalement spéculaire, la conductivité est donnée par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_o \, \alpha_{ij}}{(\det\alpha)^{1/2}} \left[1 - G\left(\frac{d}{2l_z}\right) \frac{\alpha_{iz}\,\alpha_{zj}}{\alpha_{zz}\,\alpha_{ij}}\right] \quad i, j = 1,2 \qquad (40)$$

Où la fonction $G\,(d/l_z) = \frac{z}{\alpha/2l_z} \int_1^\infty th\left(\frac{\alpha}{2l_z}\, s\right) \frac{ds}{s^5}$

$\alpha$ = tenseur de l'inverse des masses effectives.

FRIEDMANN et KOENIG (35) ont calculé cette fonction qui tend vers 1 pour $d/l_z = 0$ et qui même pour $d/2l_z = 0{,}3$ est encore de l'ordre de 0,95.

Pour les couches évaporées, on peut toujours considérer que l'on est dans la limite "films minces" de sorte que l'on peut admettre que dans un large domaine d'épaisseur l'effet sera constant et conduira seulement à une diminution de la conductivité par rapport au matériau d'épaisseur infinie dans une proportion qui dépendra de la quantité $\frac{\alpha_{iz}\,\alpha_{zj}}{\alpha_{zz}\,\alpha_{ij}}$ laquelle est donc fonction de la texture du dépôt. Lorsque l'axe trigonal est normal au plan de la couche, ce terme est pratiquement négligeable, la différence de conductivité avec le matériau massif est faible. Par contre, si l'axe trigonal est dans le plan de la couche, et pour un axe binaire incliné d'un angle de 30° par rapport à la normale au plan de la couche, FRIEDMANN et KOENIG ont montré que le rapport $\sigma_f / \sigma_o$ pouvait atteindre $6\ 10^{-3}$. Encore une fois ici est donc soulignée l'importance énorme des orientations dans la couche sur les propriétés.

Remarquons que cet effet d'épaisseur est indépendant de la température, il n'intervient donc que dans la valeur réelle de la conductivité $\sigma_o$ du matériau supposé sans joints de grains de l'expression 36.

# CHAPITRE VIII

# APPLICATIONS DES COUCHES MINCES DE BISMUTH A LA MESURE D'INDUCTIONS MAGNETIQUES

Parmi les différentes applications possibles des propriétés des couches minces de bismuth, nous nous sommes intéressés principalement à l'utilisation de ces dépôts pour la mesure d'inductions magnétiques aux basses températures. L'emploi de plus en plus répandu de bobinages ou d'aimants supraconducteurs rend en effet nécessaire l'utilisation de sondes fonctionnant à la température de l'hélium liquide pour la mesure et éventuellement, la régulation ou la commande des inductions magnétiques.

Les gaussmètres à effet Hall présentent des avantages sur d'autres méthodes de mesure étant donné leur facilité d'utilisation. La mesure est rapide, ne nécessite qu'un appareillage simple, elle peut se faire par lecture directe, et la direction et le sens de l'induction peuvent être connus.

A la température ambiante et au-dessus, on emploie généralement comme éléments sensibles des semi-conducteurs. Des sondes miniaturisées utilisant des couches minces semi-conductrices ont été réalisées [85], et ont une bonne sensibilité à la température ambiante. Aux basses températures ces sondes présentent cependant les inconvénients de leur faible conductivité, d'un bruit de fond à champ nul relativement important et pour des matériaux à l'état massif, de leur sensibilité aux chocs thermiques. Le bismuth en couches minces présente donc un intérêt certain du fait des valeurs relativement élevées de sa constante de Hall à 4,2° K, qui reste de plus indépendante de l'induction magnétique, même pour des valeurs très élevées de celle-ci.

## VIII.1 - PRINCIPES DE CONSTRUCTION D'UNE SONDE A EFFET HALL EN COUCHE MINCE DE BISMUTH

### VIII.1.1 - Sensibilité théorique

Il est commode de caractériser une sonde de Hall par le rapport $s = V_H/B$ de la tension de Hall $V_H$ fournie sur la valeur $B$ de l'induction dans laquelle elle est plongée.

$$s = \frac{V_H}{B} = R_H \times \frac{I}{d}$$

I étant l'intensité du courant circulant dans la sonde et d son épaisseur. Si $R_H$ est exprimé dans le système MKSA ($m^3\ Cb^{-1}$), I en ampères et d en mètres, s s'exprime en $V.Wb^{-1}.m^2$ (dans le système pratique s est en $V.(gauss)^{-1} = 10^{-8}\ R_H\ cm^3\ Cb^{-1} \times \frac{I^A}{d^{cm}}$)

Soit W la puissance maximale dissipable par unité de surface (on admet que les échanges thermiques se font principalement par la surface des couches) L la longueur du dépôt, l sa largeur

$$P = RI^2 = \rho \frac{L}{ld} I^2 = 2W \times L \times l$$

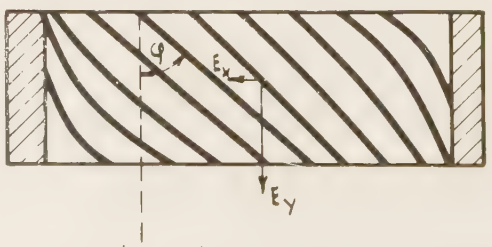
$$I = \left(\frac{2wd}{\rho}\right)^{1/2} \times l$$

de sorte que : $$s = R_H \left(\frac{2w}{\rho d}\right)^{1/2} \times l$$

La sensibilité est donc proportionnelle à la largeur du dépôt, ce qui conduit à des sondes de grandes dimensions. Dans le cas de contrôle d'inhomogénéité de champ cela va à l'encontre de la précision spatiale de la mesure, il faut trouver le compromis.

VIII.1.2 - Conditions géométriques

Du fait de la répartition des lignes de potentiel sur une plaquette rectangulaire plongée dans une induction magnétique, la tension de Hall ne présentera sa valeur maximale que si les points de mesure sont suffisamment éloignés des contacts. Expérimentalement, on a pu montrer [86]dans un matériau dont la mobilité



Répartition des lignes de potentiel
φ = angle de Hall

de Hall est environ 10 à 20 fois plus élevée que celle de couches de bismuth que l'on pouvait s'affranchir de ces effets de bord lorsque le rapport $\frac{L}{l}$ de la longueur à la largeur de la lame était supérieur à 4

$$\frac{L}{l} > 4$$

1.3 - Choix de l'épaisseur de dépôt et des conditions de préparation.

Compte tenu des résultats indiqués au chapitre VI, on peut admettre que la résistivité à 4,2°K est indépendante de l'épaisseur ($\simeq$ 1 200 $\mu\,\Omega$/cm). Par contre, la constante de Hall croît avec l'épaisseur, de même que le rapport $R_H/\sqrt{d}$. Dans les conditions de préparation utilisées, pour obtenir une bonne sensibilité, on aura donc intérêt à choisir des couches épaisses (1 à 2$\mu$).

Soit par exemple une couche de 10 000 Å : $R_H = 25\ 10^{-7}\ m^3/Cb$ à 4,2°K
La sensibilité d'une sonde à effet Hall sera :

$$s^{V/Wb/m^2} \simeq 150\ 10^{-6}\ \sqrt{2W} \times 1$$

La puissance que l'on peut dissiper dans la couche dépend de nombreux paramètres (conductivité thermique, épaisseur, grandeur, forme du substrat, environnement etc...). Des essais vous ont montré que, pour un dépôt sur verre de 1 mm d'épaisseur, l'on pouvait très facilement admettre une dissipation de l'ordre de 40 $mw/cm^2$, ce qui permet d'obtenir à 4,2°K une sensibilité de l'ordre de 60 $\mu$v/gauss pour une couche de largeur 4 mm.

Les remarques faites au chapitre VII sur l'augmentation de la constante de Hall lorsque la texture des dépôts est telle que l'axe trigonal soit dans le plan de la couche permettent de penser que l'on peut améliorer cette sensibilité en modifiant les conditions de dépôt, et en particulier les orientations préférentielles de croissance.

1.4 - Réalisation pratique

Différents types de sondes ont été réalisés permettant d'effectuer des mesures, soit sous l'entrefer d'un électroaimant, soit dans l'induction axiale d'une bobine (clichés 14 et 15).

5mm

Cliché 14

Cliché 15

Les couches de bismuth sont déposées à travers un masque sur des substrats en verre ou en plexiglas recouverts d'oxyde de bismuth. La géométrie utilisée est celle qui a déjà été décrite en IV.1, les dimensions étant réduites dans un rapport donné suivant le type de mesures à effectuer. Les plus petites sondes réalisées ont été faites par découpe de cylindres en plexiglas de 5 mm de diamètre.

Les contacts, sauf évidemment ceux en bismuth, sont recouverts d'argent, et les fils de sortie sont soudés, soit directement sur la couche, soit sur de petites lamelles en cuivre argenté qui assurent le contact sur le dépôt par pression. La partie active de la sonde est recouverte d'une couche d'oxyde de bismuth. Les sondes ainsi réalisées sont assez stables et peuvent subir des montées et descentes en température successives sans grand dommage.

Nous avons vérifié que la tension de Hall restait bien proportionnelle à la valeur du courant injecté. A 4,2°K on peut même très largement dépasser la dissipation de 40 $mW/cm^2$ indiquée au paragraphe précédent sans observer d'écarts de proportionnalité. La proportionnalité à l'induction magnétique a également été vérifiée dans des bobinages supraconducteurs pour des inductions atteignant 4 Teslas.

Les caractéristiques moyennes des sondes à 4,2°K sont les suivantes :

| Dimension | Résistance | Sensibilité |
|---|---|---|
| $20 \times 4\ mm^2$ | $50\ \Omega$ | $20\ \mu V/gauss/m^A$ |
| $5 \times 1$ | " | $9\ \mu V/guass/m^A$ |

## VIII.2 - APPLICATIONS

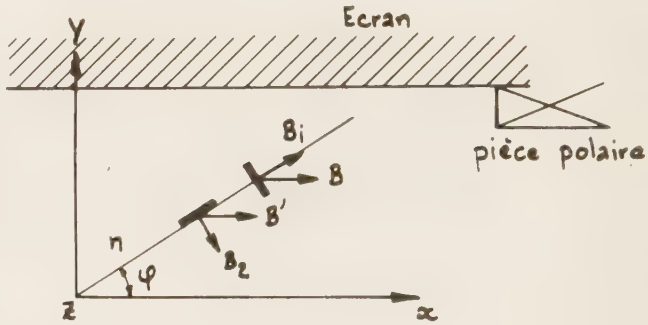
### VIII.2.1 - Mesure de l'homogénéité de champs magnétiques

L'utilisation de sondes à effet Hall rend aisées les mesures d'induction magnétique sur des solénoïdes : on peut enregistrer directement l'induction soit en fonction du courant d'alimentation du solénoïde, soit en fonction de la position de la sonde. Dans ce dernier cas, une crémaillère est fixée à la tige de mesure portant la sonde. Un potentiomètre couplé au déplacement de la crémaillère permet l'enregistrement en X de la translation tandis que la tension de Hall est appliquée en Y.

Des sondes déposées sur des petites plaquettes de verre nous ont également permis d'effectuer des mesures d'homogénéité de champ dans un aimant supraconducteur à noyau de fer [87]. Pour ce type d'aimant qui comporte un écran supraconducteur, il est intéressant de pouvoir mesurer l'homogénéité en volume, d'où la nécessité d'effectuer un déplacement de la sonde dans les trois directions. Nous avons utilisé pour cela un système à deux crémaillères :

- une crémaillère extérieure ou cryostat donne le déplacement suivant l'axe z pour l'homogénéité verticale du champ ;

- une petite crémaillère placée dans l'entrefer de l'électroaimant donne un déplacement suivant une direction r du plan perpendiculaire à z tandis que la rotation de l'ensemble sonde et crémaillère permet d'effectuer le "balayage" du plan. On dispose ainsi d'un système de coordonnées cylindriques r, φ et z.




En fait, au point de coordonnées r, φ, on mesurera pour une sonde dont la normale est parallèle au déplacement, un champ $B_1 = B(r, \varphi)\cos\varphi$; et pour une sonde dont la normale est perpendiculaire au déplacement : $B_2 = B(r, \varphi)\sin\varphi$.
La sensibilité de mesure est donc réduite dans le rapport du sinus ou du cosinus.
Dans une détermination d'homogénéité de champ, la méthode la plus simple pour éviter les corrections d'angle consiste à faire varier le courant d'alimentation de la sonde en même temps que la rotation φ. Pour chaque angle φ, le courant est modifié de façon à conserver la même valeur de la tension de Hall à l'origine O située sur l'axe de rotation. La mesure du rapport des courants permet de plus de connaître l'angle φ avec une bonne précision.

VIII.2.2. - Propriétés magnétiques d'alliages supraconducteurs.

On sait que les propriétés magnétiques des supraconducteurs sont l'une des caractéristiques importantes de ces matériaux, et le diamagnétisme parfait qu'ils présentent au-dessous du champ critique peut être utilisé pour la réalisation de blindages magnétiques [87]. Il est donc important de pouvoir caractériser ces propriétés pour un supraconducteur donné. Cela peut se faire simplement si l'on étudie la pénétration d'un champ magnétique dans un cylindre creux supraconducteur [88]. L'expérience est la suivante : le cylindre à l'intérieur duquel est disposé une sonde à effet Hall est placé dans un solénoïde de façon à ce que les lignes de champ soient parallèles à l'axe du cylindre. Lorsque l'on fait croître le champ

extérieur $H_e$, l'exclusion du champ par l'échantillon est d'abord totale (effet MEISSNER), puis pour un champ critique $H_s$ le flux pénètre progressivement dans l'échantillon, $H_i$ champ intérieur à l'échantillon (figure 48) augmente (état mixte) jusqu'à devenir égal à $H_e$ pour un second champ critique $H_{Cz}$, suffisant pour passer le matériau à l'état normal. Si l'on décrit le cycle complet en faisant décroître le champ extérieur, on constate qu'il existe un flux piégé à $H_e = 0$, correspondant à un champ $H_i = H_c - H_s$ dépendant de caractéristiques géométriques et physiques du matériau et de la température [88]. On possède de cette manière un moyen très simple de caractérisation de la qualité d'un matériau supraconducteur.

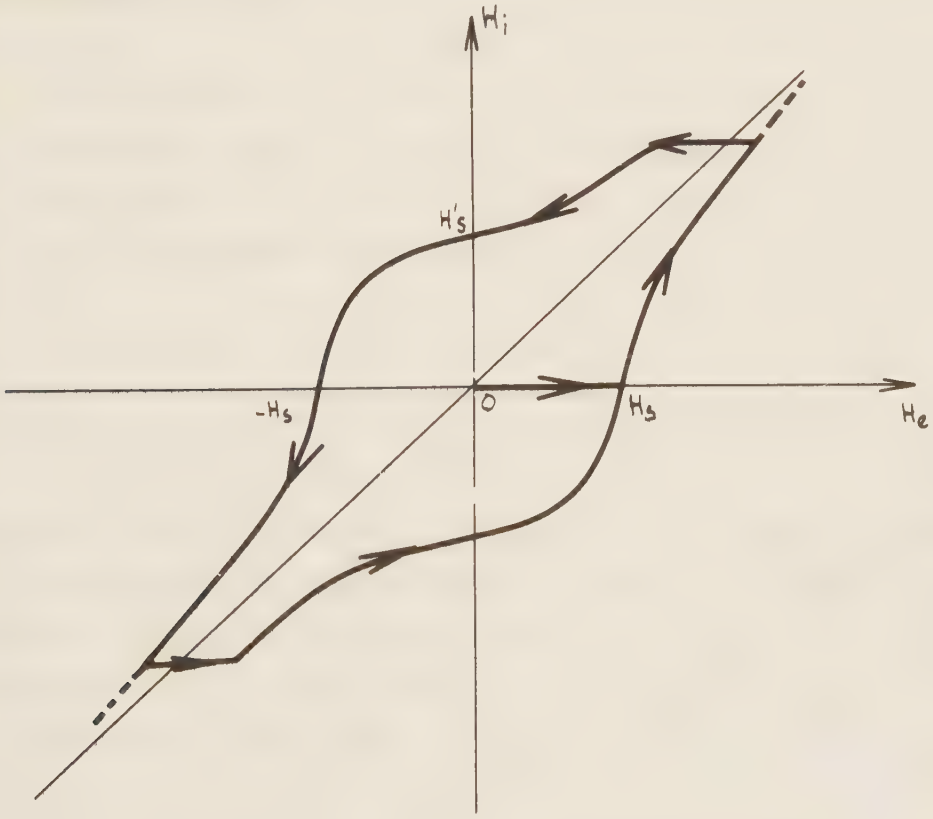



Figure 48 - Champ à l'intérieur d'un cylindre supraconducteur.

Le faible encombrement de sondes en couches minces, leur adaptation aisée, rendent possibles un grand nombre de mesures. C'est ainsi qu'en plaçant une série de sondes derrière des écrans magnétiques supraconducteurs, on peut très commodément étudier la pénétration du champ et les inhomogénéités introduites par les sauts de flux [87].

# C O N C L U S I O N

L'étude expérimentale des propriétés électriques de couches minces de bismuth que nous avons effectuée, nous a permis de préciser un certain nombre des mécanismes les plus importants qui sont responsables des propriétés particulières du bismuth évaporé.

Trois aspects fondamentaux prédominent. Ce sont :

1 - L'anisotropie cristalline

De même que dans le bismuth massif, les propriétés dépendent fortement de l'orientation des directions de mesure et des perturbations extérieures (champ électrique, magnétique, etc...) par rapport aux axes cristallins, les propriétés des couches dépendent de l'orientation moyenne des cristallites par rapport au plan du substrat. Pour une couche monocristalline, les propriétés seront celles du bismuth massif, mais certains effets d'épaisseur peuvent introduire une anisotropie supplémentaire. Pour une couche polycristalline, il faut tenir compte en outre de la distribution des orientations dans l'ensemble des unicristaux qui constituent la couche, cela entraîne l'existence de fonctions de pondération sur les coefficients galvanomagnétiques. Inversement, l'étude de certaines propriétés permet de connaître la répartition cristalline des grains, et par conséquent, d'en déduire certains mécanismes de condensation. Il est bien évidemment possible, par un choix judicieux des conditions d'évaporation, de préparer des dépôts possédant un degré d'anisotorpie donné. On sait que dans des conditions très classiques, plus de 90 % des grains sont orientés de telle sorte que leur axe 3 soit perpendiculaire au plan du dépôt, tant que l'épaisseur est inférieure à 5 000 Å

2 - La taille des grains

Les joints de grains introduisent une perturbation dans la distribution des potentiels. On est obligé d'en tenir compte dans la résolution de l'équation de Boltzmann pour la conductivité. Leurs effets sont surtout sensibles lorsque la dimension moyenne de grains est comparable ou inférieure au

libre parcours moyen des porteurs de charge, c'est-à-dire essentiellement au voisinage de la température ambiante et au-dessous. Ils se traduisent par une diminution de la valeur de conductivité et contribuent à donner au coefficient de température de la résistance son signe négatif. On peut obtenir des couches à coefficient de température nul, à des températures d'autant plus basses que la dimension des grains sera grande. En faisant varier simplement la dimension des grains, il est donc possible de déplacer la zone de température pour laquelle ce coefficient est nul. Pour un dépôt préparé sous $10^{-6}$ torr, avec une vitesse de condensation de 50 Å/S par exemple, la densité de grains est de l'ordre de $10^{15}$ $cm^{-3}$, un recuit peut ramener cette densité autour de $10^{9}$ $cm^{-3}$. Ces limites montrent qu'il existe une assez forte latitude de variation. C'est donc une caractéristiques intéressante des couches minces de bismuth.

3 - L'épaisseur des dépôts

Elle joue un rôle très particulier dans le cas du bismuth, du fait qu'il est possible de mettre en évidence une quantification du mouvement transverse des électrons, ce qui, du point de vue théorique, présente déjà un intérêt. Cette quantification en fonction de l'épaisseur des couches modifie profondément leurs propriétés. Un certain nombre de phénomènes en découle : on dispose d'un matériau qui peut, lorsqu'il est très mince, présenter un état semiconducteur, à faible bande interdite, de largeur variable. Il possède en outre une densité de porteurs qui dépend d'une façon discontinue de l'épaisseur. Ce comportement, lié directement à l'épaisseur, confère au bismuth en couches minces, un caractère propre qui le différencie notablement du matériau massif à basse température, lorsque l'épaisseur est inférieure à quelques milliers d'angstroem. Pour les couches plus épaisses, on retrouve les caractéristiques habituelles des matériaux minces dont la différence essentielle avec le massif résulte des mécanismes dus aux réflexions des porteurs de charge aux surfaces. La particularité du bismuth vient de l'existence de surfaces ellipsoïdales et

de réflexions de nature principalement spéculaires, qui introduisent une différence importante dans ces effets par rapport aux théories de FUCHS et SONDHEIMER.

Les effets de nature quantique, dans le bismuth en couches minces, permettent d'envisager un certain nombre d'études nouvelles qui nous paraissent intéressantes. Nous n'avons pu, en particulier, effectuer d'expériences en champs magnétiques élevés. Ces essais permettraient peut-être encore mieux de "visualiser" les sous bandes dans les couches très minces. De même, l'étude des effets de ces propriétés particulières sur la piézorésistance devrait aider à une détermination plus précise de la structure électronique de ces dépôts. On pourrait enfin tenter de mettre en évidence des phénomènes du même type, dans des couches d'alliages de bismuth et d'antimoine, pour lesquelles le recouvrement des bandes dans l'état massif est plus faible. Il pourrait en résulter des oscillations en fonction de l'épaisseur, de période plus élevée que dans le bismuth.

## ANNEXE I - CALCUL DES DENSITES DE PORTEURS DANS L'APPROXIMATION DU PUITS DE POTENTIEL

L'assimilation d'une couche d'épaisseur z ($o < z < d$) à un puits de potentiel de profondeur infinie est une approximation assez grossière comme l'indiquent TAVGER et DEMIKHOVSKII [58] parce qu'elle entraîne en particulier une distribution inhomogène des champs électriques, soit une forte répulsion coulombienne. Elle permet néanmoins de donner une certaine représentation des phénomènes liés à la quantification.

Dans cette approximation, les fonctions d'onde sont de la forme :

$$\psi = \left(\frac{2}{d\, L_x\, L_y}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi n z}{d} \quad \exp i\,(k_x\, x + k_y\, y)$$

n = nombre entier, d = épaisseur, $L_x\, L_y$ longueur des côtés du rectangle de normalisation.

L'énergie des électrons est de la forme :

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2 m_\perp^* d^2} + \frac{\hbar^2}{2 m_{//}^*} (k_x^2 + k_y^2)$$

Dans une sous bande la densité d'état ne dépend pas de l'énergie, elle est égale à :

$$G(E) = \frac{m_{//}^* S}{\pi \hbar^2}\,, \quad S \text{ étant la surface du film.}$$

Le nombre d'électrons dans chaque sous bande de niveau n est donné par :

$$\int_{\epsilon_n}^{\infty} G(E)\, f(E)\, dE \qquad \epsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\, m_\perp^*\, d^2} \qquad f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F)/KT}$$

$$\text{soit } \frac{KT\, m^*_{//}\, S}{\pi\hbar^2} \quad \text{Log } \left(1 + \exp \frac{(E_F - \epsilon_{n^2})}{KT}\right.$$

Dans le volume V = Sxd, le nombre d'électrons s'obtiendra en effectuant la sommation sur toutes les sous bandes soit :

$$N = \frac{KT\, m^*_{//}\, S}{\pi\hbar^2} \sum_{n=1}^{\infty} \text{Log } \left(1 + \exp \frac{(E_F - \epsilon_{n^2})}{KT}\right)$$

d'où la densité d'électrons

$$\frac{N}{U} = \frac{KT\, m^*_{//}}{\pi\hbar^2 d} \sum_{n=1}^{\infty} \text{Log } \left(1 + \exp \frac{(E_F - \epsilon_{n^2})}{KT}\right)$$

## ANNEXE II - CALCUL DES TEMPS DE RELAXATION DANS LE CAS DE COUCHES QUANTIFIEES

Les temps de relaxation sont déterminés par l'expression :

$$\tau^{-1} = \sum_{k} W(k, k') \left(1 - \frac{k'_x}{k_x}\right)$$

W est la probabilité de transition de l'état k à l'état k' sous l'effet de la perturbation.

Soit $\theta$ l'angle entre k et k'. En coordonnées sphériques, l'axe polaire étant dirigé suivant k, on obtient en exprimant $k_x$ et $k_y$ dans ce système de coordonnées :

$$\tau^{-1} = \Sigma W(\theta)(1 - \cos\theta)$$

Soit $M_{kk'}$ l'élément de matrice d'interaction pour une transition de l'état k à l'état k'. La probabilité de transition s'exprime sous la forme :

$$W(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \left|M_{kk'}\right|^2 \delta(E_{k'} - E_k)$$

Dans le cas d'une couche quantifiée, les électrons se répartissent en sous couches, et la sommation est à effectuer dans un espace bidimensionnel. Cela entraîne, dans la plupart des cas, une dépendance directe du temps de relaxation avec l'épaisseur. On peut représenter le temps de relaxation sous la forme d'une somme :

$$\frac{1}{\tau_s} = \sum_{s'} \frac{1}{\tau_{ss'}}$$ où $\tau_{ss'}$ correspond à une sous bande donnée.

A chaque nouvelle sous bande apparaissant en fonction de l'épaisseur pourra correspondre une discontinuité des temps de relaxation [90].

a) - Diffusion par les phonons

D'après les calculs de TAVGER et DEMIKHOUSKII [58], l'élément de matrice correspondant à l'interaction électrons phonons est :

$$M_{kk'} = \frac{E\sqrt{KT}}{C_1^2\sqrt{d\ s\ \rho}}$$

E = constante d'interaction

$C_1$ = vitesse du son longitudinale

d = épaisseur de la couche

S = Surface de la couche

$\rho$ = densité

On en déduit un temps de relaxation :

$$\tau = \frac{\hbar^3 C_1^4\ d\ \rho}{2\ m^*\ K\ T\ E^2}$$

b) - Diffusion par les impuretés

Si les centres de diffusion constituent des potentiels $\delta$ répartis de façon aléatoire $(V/\mathbf{r}) = \sum_1^N U\ \delta\ (\mathbf{r} - R_N)$ N = nombre de centres de diffusion, $R_N$ coordonnées de ces centres ; l'élément de matrice est de la forme [91]:

$$\left| M_{kk'} \right|^2 = \frac{N\ U^2}{V} \qquad (V = \text{volume})$$

Le temps de relaxation est égal à [67]:

$$\tau = \frac{\hbar^3 d}{2\ U^2 m^* N}$$

Si les porteurs sont diffusés par un potentiel coulombien écranné, une grande valeur du rayon d'écranage rend l'approximation du potentiel δ incorrecte [92]. SHIK montre que dans ce cas, le temps de relaxation peut devenir inversement proportionnel à l'épaisseur dans le cas de porteurs dégénérés.

# B I B L I O G R A P H I E


[1] P. HUET, Thèse de Doctorat d'Etat, CAEN (1960)

[2] A.A. ABRIKOSOV, L.A. FALKOVSKII, Sov. Phys. JETP Vol. 16, N°3 (1963) p 769 - 77

[3] M. H. COHEN, Phys. Rev. Vol. 121, N°2 (1961), p 387 - 95

[4] R.D. BROWN, R.L. HARTMAN, S.H. KOENIG, Phys. Rev. 172, 598 (1968)

[5] M.H. COHEN, L.M. FALICOV, S. GOLIN, IBM, J. Res. Develop. 8, 215 - 227 (1964)

[6] S. GOLIN, Phys. Rev. Vol. 166, 643 (1968)

[7] A.L. JAIN, S.H. KOENIG, Phys. Rev. Vol. 127, N°2 (1962) p 442 - 46

[8] S. H. KOENIG, A.A. LOPEZ, D.B. SMITH, I.L. YARNELL, Phys. Rev. Letters Vol. 20, N°2 (1968), p 48 - 50

[9] YI-HAN-KAO, Phys. Rev. 129, (1963), 1122

[10] GALT, YAGER, MERRITT, CELTIN, BRAILSFORD, Phys. Rev. 114, 1396 (1959)

[11] G.E. SMITH, R. WOLFE, S.E. HASZKO, Proc. Int. Conf. Semiconductors Physics, PARIS (1964)

[12] G.E. SMITH, Phys. Rev. Vol. 115, N°6 (1959) p 1561 - 68

[13] R.N. BHARGAVA, Phys. Rev., 156, 785 (1967)

[14] D. WEINER, Phys. Rev. 125, 1226, (1962)

[15] C.G. GRENIER, J.M. REYNOLDS, J.R. SYBERT, Phys. Rev. 132, 58 - 73 (1963)

[16] D. SHOENBERG, Progress in Low temperature, Physics Vol. 2, ch. 8 (J. GORTER, Interscience publishers N-Y 1957)

[17] J.E. AUBREY, R.G. CHAMBERS, J. Phys. chem. Solids 3, 128 (1957)

[18] B. LAX, Bull Am. Phys. Soc. 5 167 (1960)

[19] R.T. ISAACSON, G.A. WILLIAMS, Phys. Rev. 177, N°2 (1969) p 738 - 46

[20] G.E. SMITH, G.A. BARAFF, J.M. ROWELL, Phys. Rev. 135 A 1118 (1964)

[21] G.A. WILLIAMS, Phys. Rev. 139 A 771 (1965)

[22] L.A. FAL'KOWSKII, Sov. Phys. JETP, Vol. 26, N°6, (1968) p 1222 - 24

[23] W. MERCOUROFF, La surface de Fermi des métaux, Masson ed.

[24] H.J. GOLDSMID, Advances in Physics, Vol. 14, N° 55 (1965) p 273 - 323

[25] A.C. SMITH, J.F. JAMAK, R.B. ADLER, Electronics conduction in solids.

[26] B. ABELES, S. MEIBOOM, Phys. Rev. 101 2 (1956) p 544 - 550

[27] R.N. ZITTER, Phys. Rev. 127, 1471 (1962)

[28] R. HARTMAN, Phys. Rev. 181, 1070 (1969)

[29] A.N. FRIEDMAN, Phys. Rev. 159, 553 - 63 (1967)

[30] K. FUCHS, Proc. Camb. Phil. Soc. 34, 100 (1938)

[31] E.H. SONDHEIMER, Phys. Rev., Vol. 80, N°3, 401 (1950)

[32] R.B. DINGLE, Proc. Roy. Soc., A 201, 545 (1950)

[33] F.S. HAM, D.C. MATTIS, IBM, J. Res. Develop, 4, 143 (1960)

[34] P.J. PRICE, IBM, J. Res. Develop, 4, 152 (1960)

[35] A.N. FRIEDMAN, S. KOENIG, IBM, J. Res. Develop 4, 158 (1960)

[36] J.E. PARROTT, Proc. Phys. Soc. 85, 1143 (1965)

[37] J.E. AUBREY, C.J. CREASEY, J. Phys. C (Solid. State Phys.) 2, 2, 824 (1969)

[38] G. RANC, rapport CEA N° 1117 (1959)

[39] Y. GARNIER, Doc. Travail C.N.E.T., L.C.H. N°9 (1968)

[40] G.A. BOUTRY, Physique Appliquée aux industries du vide et de l'électronique, MASSON ed (1962)

[41] H. KUNZE, Phys. Letters, Vol. 20, N°5, 469 (1966)

[42] J.M. NOOTHOVEN VAN GOOR, Phys. Letters, Vol. 26, N°10, 490 (1968)

[43] J.L. MALGRANGE, Phys. Stat. Sol. 35, 405 (1969)

[44] M. GANDAIS, Revue d'optique 40, 9, 464 (1961)

[45] C.E. DRUMHELLER, J; de Physique, 25, 1 - 2, 198 (1964)

[46] W. HERMANN, L. REINER, Naturforshung 20 a, 1050, (1965)

[47] V.P. DUGGAL, R. RUP, J.A.P., 40, 2, 492 (1969)

[48] C.A. NEUGEBAUER, Physics of thin films, Vol. 2 (1964) ed. G. Hass, E. THUN, Ac. Press

[49] A.J. LEARN, R.S. SPRIGGS, J.A.P., Vol. 34, N° 10, 3012, (1963)

[50] J. SALARDENNE, These Bordeaux (1965)

[51] M.G. HAPASE, V.B. TARE, A.B. BIWAS, Acta Metal. 15, 1, 131 (1967)

[52] G.D. PALKAR, Trans. Faraday Soc. 59, 2634 (1963)

[53] A.R. CLAWSON, Sol. state Electronics, 8, 12 (1965)

[54] V.M.J. LIPPMANN, F. KUNRT, Z. NATURFORSCH, 13, 462 (1958)

[55] J.F. LE HIR, Thèse Paris (1966)

[56] V.B. SANDOMIRSKII, Sov. Phys. JETP 25, 1, 101 (1967)

[57] B. TAVGER, Phys. Stat. Sol. 22, 31 (1967)

[58] B.A. TAVGER, V.Y.A. DEMIKHOVSKII, Radiotekhnika, elektronica 12, 1631 (1967)

[59] V.Y.A DEMIKHOVSKII, B.A. TAVGER, Sov• Phys. Sol. State 6, 3, 743 (1964)

[60] L.V. IOGANSEN, Sov. Phys. JETP, 23, 3, 470 (1966)

[61] Y.F. OGRIN, V.N. LUTSKII, M.U. ARIFOVA, V.J. KOVALEV, V.B. SANDOMIRSKII, M.I. ELINSON, Sov. Phys. JETP 26,4, 714 (1968)

[62] H.A. COMBET, J.Y. LE TRAON, Sol. State Comm. 6, 85 (1968)

[63] V.N. LUTSKII, Phys. Stat. Sol. (a) 1, 199 (1970)

[64] I. GOL'DFARB, B. TAVGER, Sov. Phys. Sol. State 11, 6, 1231 (1969)

[65] J.Y. LE TRAON, H.A. COMBET, J. de Physique 30, 419 (1969)

[66] Y.F. OGRIN, V.N. LUTSKII, M.J. ELINSON, JETP Letters 4, 179 (1966)

[67] M. Sh. ERUKHIMOV, B.A. TAVGER, Sov. Phys. JETP 26, 3, 560 (1968)

[68] M.R. NEUMAN, Thèse (1966) Case Inst. of techn. Cleveland, Ohio, (Univ. Microf. Ann Arbor, Mich. N°67 - 11 563)

[69] G.A. IVANOV, A.M. PAPOV, Sov. Phys. Sol. State 5, 5, 1040 (1963)

[70] G. COMSA, Thin Sol. Films 4, 1 (1969)

[71] Yu. F. KOMMIK, L.S. PALATNIK, Sov. Phys. Sol. State 7, 429 (1965)

[72] A. COLOMBANI, P. HUET, Structure and Properties of thin films J. WILEY Sons M.Y (1959)

[73] KOEHLER, Phys. Rev. 94, 1071 (1954)

[74] A. ANGOT, Compléments de Mathématiques, cd. revue d'optique (1961)

[75] A.L. JAIN, S.K. SURI, K. TANAKA, Phys. Letters, 28 A, 5, 435 (1968)

[76] J.K. GALT, W.A. YAGER, F.R. MERRITT, B.B. CELTIN, A.D. BRAILSFORD Phys. Rev. 114, 1396 (1959)

[77] F. SEITZ, Théorie moderne des solides, Masson ed.

[78] D. BALLA, N. BRANDT, Sov. Phys. JETP 20, 5 1111 (1965)

[79] Y. HAN KAO, J; Phys. Soc. Japan 21 Suppl. 678 (1966)

[80] M.R. NEUMAN, W.H. KO, J.A. Phys. 37, 8, 3327 (1966)

[81] A.F. MAYADAS, M. SHATZKES, J.F. JANAK Appl. Phys. Let. 14, 11, 345 (1969)

[82] T. OKADA, J. Phys. Soc. Japan 12, 1327 (1957)

[83] J.P. ISI, A. MOUREAU, A. LUYCKX, Phys. Status Solidi 17, 2? K 217 (1966)

[84] T. MORIMOTO, J. Phys. Soc. Japan 20, 4, 500 (1965)

[85] A. COLOMBANI, J. LAUNEY, J.C. LECORDIER, C; Ac des Sciences 253, 237 (1961)

[86] C.A. SIMMONS, J.A.P. 32, 10, 1970 (1961)

[87] R. MINET, H.A. COMBET, J.Y. LE TRAON, J. SCHMOUKER, IEEE Trans. Magn. MAG 3, 3 271 (1961)

[88] H.A. COMBET, J.Y. LE TRAON, J. DE BARALLE, M. AUREGAN, N.T.I. R.T.B. 27 C.N.E.T.-La

[89] Y.B. KIM, C.F. HEMPSTEAD, A.R. STRNAD, Phys. Rev. 129, 2, 528 (1963)

[90] B.A. TAVGER, V. YA. DEMIKHOVSKII, Sov. Phys. USPEKHI, 11, 5, 644 (1969)

[91] V.G. SKOBOV, Sov. Phys. JETP 10, 1039 (1950)

[92] A. YA. SHIK, Phys. Stat. Sol. 34, 661 (1969)